



Bernardo Dias Soares

Licenciatura em Ciências da Engenharia Química e
Bioquímica

Optimização Energética no Terminal Portuário do Complexo Petroquímico de Sines

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Química e Bioquímica

Orientador: Engenheiro André Vilelas, Repsol Polímeros

Co-orientador: Professor Mário Eusébio, FCT/UNL

Júri:

Presidente: Professor Doutor Pedro Calado Simões, FCT/UNL

Arguente: Professor Doutor Manuel Magalhães Nunes da Ponte, FCT/UNL

Vogal: André Vilelas, Repsol Polímeros S. A.



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Outubro 2014

“A imaginação é mais importante que a ciência, porque a ciência é limitada, ao passo que a imaginação abrange o mundo inteiro.”

Albert Einstein

Copyright © Bernardo Dias Soares, Faculdade de Ciências e Tecnologias, Universidade Nova de Lisboa

Autorizo os direitos de *copyright* da presente tese de mestrado, denominada “***Optimização Energética no Terminal Portuário do Complexo Petroquímico de Sines***”.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição **com objectivos educacionais ou de investigação, não comerciais**, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

[Esta Página foi Propositadamente deixada em Branco]

O espaço limitado desta secção de agradecimentos, seguramente, não me permite agradecer, como devia, a todas as pessoas que, ao longo do meu Mestrado em Engenharia Química e Bioquímica me ajudaram, directa ou indirectamente, a cumprir os meus objectivos e a realizar mais esta etapa da minha formação académica. Desta forma, deixo apenas algumas palavras, poucas, mas um profundo sentimento de reconhecido agradecimento.

Ao orientador da minha dissertação, Engenheiro André Vilelas, agradeço a oportunidade e o privilégio que tive em puder realizar este estágio curricular sob a sua orientação no Complexo Petroquímico da Repsol de Sines. Estes últimos seis meses enriqueceram bastante os meus conhecimentos e quero agradecer a partilha de conhecimentos, a dedicação, disponibilidade e o auxílio prestado.

Ao co-orientador da minha dissertação, Professor Mário Eusébio, agradeço a orientação, o auxílio prestado, a simpatia e a disponibilidade demonstrada com as deslocações de Lisboa a Sines para as reuniões mensais.

Aos responsáveis pelo Terminal Portuário, os senhores Albino Cunha e Manuel Rey, pela simpatia, pela transmissão de conhecimentos e pelo auxílio prestado durante estes meses.

Às minhas colegas de gabinete, as Engenheiras Ana Colaço e Tânia Almeida, bem como ao excelentíssimo senhor Rui Agualusa, um muito obrigado pela vossa amizade, companheirismo e ajuda, factores muito importantes na realização desta tese e que me permitiram que cada dia fosse encarado com particular motivação. Agradeço a partilha de bons momentos, a ajuda e os estímulos nas alturas de desânimo.

Aos senhores António Almeida e Carlos Santos, bem como os restantes colegas de trabalho no *Steam Cracker* ou outras zonas do Complexo, agradeço a disponibilidade que demonstraram e os ensinamentos que me transmitiram.

À Engenheira Cláudia Rodrigues, pelo auxílio prestado e simpatia durante o estágio.

Aos operadores de turnos do Terminal Portuário e outros profissionais que trabalham no terminal, pela simpatia, pela transmissão de conhecimentos e pelo pronto auxílio que me deram durante o período do estágio, que estive no terminal. Em especial ao turno A, com quem tive o privilégio de partilhar, durante uma semana, de bons momentos e de experimentar o trabalho por turnos.

Aos donos da Pensão Carvalho, pela simpatia e constante apoio que me deram durante a minha estadia, durante estes meses.

A todos os meus Amigos pelo carinho, motivação e compreensão que contribuíram bastante para que o meu percurso académico, se realizasse de uma forma muito mais fácil e divertida.

À minha Família, em especial aos meus Pais e ao meu Irmão, um enorme obrigado por acreditarem sempre em mim e naquilo que faço e por todos os ensinamentos de vida. Espero que esta etapa, que agora termino, possa, de alguma forma, retribuir e compensar todo o carinho, apoio e dedicação que, constantemente, me oferecem.

A TODOS UM MUITO OBRIGADO!

[Esta Página foi Propositadamente deixada em Branco]

Actualmente a indústria petroquímica é cada vez mais confrontada com a necessidade de poupança de custos. O presente trabalho surge dessa mesma necessidade e foi desenvolvido, no âmbito de um estágio curricular, no Complexo Petroquímico da Repsol, em Sines, durante um período de seis meses.

O principal objectivo do estágio foi a optimização energética dos períodos diários de envio de etileno, dentro do complexo, bem como a avaliação energética dos sistemas de refrigeração, no terminal portuário, tendo-se utilizado o *software* Aspen HYSYS como simulador dos processos.

Essa avaliação energética consistiu no cálculo dos coeficientes de performance e das eficiências dos vários compressores, tendo-se verificado que ambos os parâmetros encontram-se abaixo das condições de *design* para todos os processos, com a excepção do coeficiente de performance do sistema de refrigeração do 1,3-butadieno. Foram desenvolvidas ferramentas em excel que permitem a avaliação em tempo real da eficiência dos vários sistemas de refrigeração, que pode ser usada na sua optimização, ajustando as eficiências reais às de *design*.

Foram estudados dois projectos a implementar no terminal portuário: um sobre a implementação de variadores de frequência nas liquefacções de etileno, que permitirá uma poupança de 62 kW-h/t de etileno recebida, e outro projecto sobre a instalação de um permutador refrigerado com água salgada, que seria colocado a jusante dos aero-arrefecedores, nas liquefacções. Este estudo permitiu concluir que no caso em que o aero-arrefecedor está desligado, poupar-se-ia em média 2,95 kW-h/t de etileno, e quando o aero-arrefecedor estiver em série com o permutador, poupar-se-ia em média 1,88 kW-h/t de etileno.

No âmbito da avaliação energética, foram estimadas também as perdas energéticas nos vários compressores do terminal portuário, tendo-se constatado que os compressores do sistema de refrigeração do 1,3-butadieno apresentam maiores perdas por tonelada de produto recebido.

No caso da optimização energética, verificou-se que os casos mais rentáveis eram o 3, 4 e o de estudo, sendo que estes permitiram poupanças na ordem dos 900000 €. Concluiu-se também que liquefazer no terminal é melhor das Segundas às Sextas, a partir de 2 t/h, enquanto que aos Sábado, é a partir de 3 t/h. Aos Domingos liquefazer no terminal compensa sempre, porque não há horas de ponta nem horas cheias.

Palavras-chave: *Armazenagem, Coeficiente de Performance, HYSYS, Liquefacção e Poupança Energética.*

[Esta Página foi Propositadamente deixada em Branco]

Nowadays the petrochemical industry is increasingly faced with the need for cost savings, which motivated the development of this work, under a traineeship in Repsol Petrochemical Complex, in the city of Sines, over a period of six months.

The major goal for this work is the energetic optimization of the daily transfer cycles of ethylene within the compound, as well as the energetic evaluation of the refrigeration systems on the harbour area, using Aspen HYSYS software to simulate all the processes.

This evaluation consisted on the calculation of the performance coefficients and the efficiencies of the stages in the compression equipment. It was concluded that both parameters are below the design conditions in all the systems, with the exception of the coefficient of performance of the refrigeration system of 1,3-butadiene. A program in excel was developed to allow real-time assessments on the efficiency of various refrigeration systems, in order to optimize them, by adjusting the real efficiencies to the design ones.

Two projects were studied with applications in the harbour area. One of the studies was about the implementation of a variable-frequency drive in the centrifugal compressor on ethylene liquefaction process, and it originated a reduction in the power consumption of 62 kW-h/t of ethylene received. The other study was about the installation of a heat exchanger cooled with seawater, which would be placed after the air-coolers, on the liquefaction process. This last study concluded that in the case where the air-cooler is switched off, it would save an average of 2,95 kW-h/t of ethylene and when the air-cooler is in series, with the heat exchanger, savings would be on average 1,88 kW-h/t of ethylene.

Within the energy assessment, the energy losses on various compressors were also estimated in the harbour, and it was found that the compressors of the refrigeration system of 1,3-butadiene have larger losses per tonne of product received than the other compressors.

In the optimization study, it was found that the most cost saving cases were 3, 4 and the study case, and this allowed a reduction on cost of about 900000 €. It was also concluded that liquefaction on the terminal is better at 2 t/h from Mondays to Fridays, 3 t/h on Saturdays, and liquefaction on the terminal on Sundays is always worthwhile because there are no busy or rush hours.

Keywords: *Energy Savings, Coefficient of Performance, HYSYS, Liquefaction and Storage.*

[Esta Página foi Propositadamente deixada em Branco]

Nomenclatura	Definição
CLT	<i>Companhia Logística de Terminais Marítimos</i>
GNL	<i>Gás Natural Liquefeito</i>
GPL	<i>Gases de Petróleo Liquefeitos</i>
TBC	<i>Tert Butil Catecol</i>
MTBE	<i>Éter Metil-Tert-Butílico</i>
ETBE	<i>Éter Etil-Tert-Butílico</i>
AVAC	<i>Aquecimento, Ventilação e Ar-condicionado</i>
COP	<i>Coeficiente de Performance</i>
GWP	<i>Global-warming Potential</i>
ODP	<i>Ozone Depletion Potential</i>
HT	<i>High Temperature</i>
MT	<i>Medium Temperature</i>
LT	<i>Low Temperature</i>
PR	<i>Peng-Robinson</i>
SRK	<i>Soave-Redlich-Kwong</i>

Q_1 – Caudal de Entrada de Gás no Compressor ($\text{cm}^3/\text{min.}$).
 N – Número de Rotações (rpm).
 D_2 – Diâmetro de Saída do Impulsor (cm).
 ϕ – Coeficiente de Caudal.
 m – Massa (kg).
 Q – Calor (J).
 c_p – Calor Específico a Pressão Constante ($\text{J/kmol.}^\circ\text{K}$).
 \bar{c}_p – Calor Específico a Pressão Constante Médio ($\text{J/kmol.}^\circ\text{K}$).
 L – Calor Latente (J).
 L_F – Calor Latente de Fusão (J).
 L_V – Calor Latente de Evaporação (J).
 P – Pressão (bar).
 V – Volume (m^3).
 R – Constante dos Gases Perfeitos ($\text{m}^3.\text{bar/mol.}^\circ\text{K}$).
 T – Temperatura ($^\circ\text{K}$).
 W – Trabalho (J).
 U – Energia Interna (J).
 C_v – Calor Específico a Volume Constante ($\text{J/kmol.}^\circ\text{K}$).
 H – Entalpia.
 S – Entropia.
 COP_R – Coeficiente de Performance de Refrigeração.
 Q_L – Calor Absorvido da Fonte Fria (J).
 COP_{HP} – Coeficiente de Performance de Bombeamento de Calor.
 Q_H – Calor Removido da Fonte Quente (J).
 T_L – Temperatura da Fonte Fria ($^\circ\text{C}$).
 T_H – Temperatura da Fonte Quente ($^\circ\text{C}$).
 η – Rendimento.
 k – Expoente Isentrópico.

$H_{\text{polit.}}$ – Polytropic Head (kJ/kg).
 $H_{\text{iso.}}$ – Isothermal Head (kJ/kg).
 $H_{\text{ad.}}$ – Adiabatic Head (kJ/kg).
 $\eta_{\text{polit.}}$ – Eficiência Politrópica.
 $\eta_{\text{iso.}}$ – Eficiência Isotérmica.
 $\eta_{\text{ad.}}$ – Eficiência Adiabática.
 Z – Factor de Compressibilidade.
 h – Entalpia (kJ/kg).
 V_m – Volume Molar (m^3/mol).
 T_c – Temperatura Crítica ($^\circ\text{K}$).
 P_c – Pressão Crítica (bar).
 T_r – Temperatura Relativa.
 $\Delta H_{\text{vap.}}$ – Variação da Entalpia de Vaporização (J/kmol).
 $T_{\text{Sat.}}$ – Temperatura de Saturação ($^\circ\text{K}$).
 $\Delta H_{\text{cond.}}$ – Variação da Entalpia de Condensação (J/kmol).
 A – Energia Livre de Helmholtz (J).
 $s.s.c.$ – Consumo Específico de Vapor (t/kW-h).
 I – Intensidade de Corrente (A).
 Volt. – Voltagem (V).
 $\cos \phi$ – Factor de Potência.
 Pot. – Potência (kW).
 η_{carnot} – Eficiência de Carnot.
 u – Velocidade (m/s).
 g – Constante de Aceleração Gravítica (m/s^2).
 z – Altura (m).
 MW – Peso Molecular (kg/mol).
 ρ – Densidade (kg/m^3).
 n – Expoente Politrópico.

[Esta Página foi Propositadamente deixada em Branco]

Capítulo 1 *Introdução*

1.1 Estado de Arte.....	2
1.2 Objectivos.....	10

Capítulo 2 *Descrição do Terminal Portuário*

2.1 Armazenamento do Butadieno.....	13
2.1.1. Ciclo de Refrigeração do Butadieno	15
2.2 Armazenamento do Propileno.....	16
2.3 Armazenamento do Etileno.....	18
2.3.1 Liquefacções.....	22

Capítulo 3 *Refrigeração*

3.1 História da Refrigeração.....	26
3.2 Conceitos Termodinâmicos Base.....	29
3.2.1 Equilíbrio Térmico, Lei Zero da Termodinâmica e Equilíbrio Termodinâmico	29
3.2.2 Gás Ideal, Trabalho, Primeira Lei da Termodinâmica e Entalpia.....	31
3.2.3 Entropia e Segunda Lei da Termodinâmica.....	34
3.3 Máquina Térmica, Máquina Frigorífica, Eficiência e Coeficientes de Performance.....	36
3.4 Ciclo de Carnot.....	37
3.5 Diagramas de Mollier.....	39
3.6 Eficiência Adiabática e Politrópica de Compressores.....	42
3.7 Tipos de Sistemas de Refrigeração	45
3.7.1 Sistemas de Compressão Mecânica de Vapor.....	45
3.7.1.1 Sistemas de Refrigeração em Cascata.....	49

Capítulo 4 *Materiais e Métodos*

4.1 Implementação da Simulação e Ajuste ao Processo Real em Hysys.....	54
4.1.1 Escolha do Modelo Termodinâmico.....	54
4.1.1.1 Equação de Soave-Redlich-Kwong.....	57
4.1.1.2 Equação de Peng-Robinson.....	59
4.2 Implementação das Unidades de Operação.....	67
4.2.1. Compressores Centrífugos e Alternativos.....	68
4.2.1.1. Método de Schultz.....	70
4.2.2. Permutadores e Coolers.....	76
4.2.3. Funções Lógicas de Operações Unitárias.....	79
4.2.4. Aero-arrefecedores.....	85
4.3 Estimativa do COP.....	86
4.4 Validação em Excel dos Processos Reais.....	87
4.5 Casos Estudo.....	95

Capítulo 5 *Resultados e Discussão*

5.1 Apresentação e Discussão dos Resultados Obtidos.....	104
--	-----

Capítulo 6 *Conclusões*

6.1 Conclusões.....	136
6.2 Perspectivas Futuras.....	139

Bibliografia.....	141
-------------------	-----

Anexos.....	151
-------------	-----

Capítulo 1**Introdução**

<i>Figura 1.1 – Refrigeração aplicada à indústria.</i>	3
<i>Figura 1.2 – Evolução das eficiências nos impulsores dos compressores centrífugos.</i>	4
<i>Figura 1.3 – Armazenagem de LPG em cavernas subterrâneas de rocha salina.</i>	5
<i>Figura 1.4 – Sequência de operações de movimentação de cargas em navios.</i>	7
<i>Figura 1.5 – Navios transportadores de GNL com tanques Moss.</i>	7
<i>Figura 1.6 – Navios transportadores de GNL: a) com tanques cilíndricos e b) com tanques esféricos.</i>	8
<i>Figura 1.7 – Navios refrigerados transportadores de GPL e de etileno.</i>	9
<i>Figura 1.8 – Principais terminais portuários de armazenamento de petróleo e de gás no mundo.</i>	9

Capítulo 2**Descrição do Terminal Portuário**

<i>Figura 2.1 – Esquema de armazenamento dos vários produtos no terminal portuário.</i>	13
<i>Figura 2.2 – Esquema de armazenamento do butadieno no terminal portuário.</i>	14
<i>Figura 2.3 – Esquema do ciclo de refrigeração do butadieno.</i>	15
<i>Figura 2.4 – Esquema de armazenamento do propileno no terminal portuário.</i>	17
<i>Figura 2.5 – Esquema de armazenamento do etileno no terminal portuário.</i>	20
<i>Figura 2.6 – Esquema de armazenamento do etileno no terminal portuário, quando as liquefacções estão paradas.</i>	21
<i>Figura 2.7 – Esquema das liquefacções do etileno.</i>	23

Capítulo 3**Refrigeração**

<i>Figura 3.1 – Máquina de compressão de vapor de Jacob Perkins.</i>	27
<i>Figura 3.2 – Máquina de produção de gelo de Ferdinand P. Carre.</i>	28
<i>Figura 3.3 – Representação de um diagrama P-V e de ciclos de trabalho.</i>	32
<i>Figura 3.4 – Representação de um processo cíclico realizando trabalho.</i>	33
<i>Figura 3.5 – Diagrama dos postulados de: a) Kelvin-Planck e b) Clausius.</i>	35
<i>Figura 3.6 – Diagrama de funcionamento de: a) uma máquina frigorífica e b) máquina térmica.</i>	37
<i>Figura 3.7 – Representação de uma central termoelétrica.</i>	38
<i>Figura 3.8 – Representação de um ciclo de refrigeração mecânico.</i>	38
<i>Figura 3.9 – Representação do ciclo de Carnot, num diagrama P-V.</i>	39
<i>Figura 3.10 – Representação de um diagrama de Mollier com as várias diferentes fases.</i>	41
<i>Figura 3.11 – Representação de linhas isotérmicas num diagrama de Mollier.</i>	41
<i>Figura 3.12 – Representação de linhas isocóricas num diagrama de Mollier.</i>	42
<i>Figura 3.13 – Representação de linhas isentrópicas num diagrama de Mollier.</i>	42
<i>Figura 3.14 – Representação dos caminhos ideais de compressão.</i>	43
<i>Figura 3.15 – Representação dos índices de estado em diagramas P-V e T-S.</i>	45
<i>Figura 3.16 – Representação esquemática do ciclo de refrigeração de compressão de vapor.</i>	46
<i>Figura 3.17 – Representação dos diagramas P-H e T-S do ciclo de refrigeração ideal de compressão de vapor.</i>	47

Figura 3.18 – Representação dos diagramas T-S do ciclo de refrigeração por compressão de vapor.	48
Figura 3.19 – Representação de vários estados das substâncias nos diagramas P-H.	49
Figura 3.20 – Representação do diagrama T-S em ciclos de refrigeração em cascata: a) com permutador e b) câmara flash.	50
Figura 3.21 – Comparação das eficiências de refrigeração de alguns sistemas de refrigeração.	50
Figura 3.22 – Representação dos ciclos de refrigeração em cascata: a) câmara flash e b) ligados por um permutador.	51

Capítulo 4

Materiais e Métodos

Figura 4.1 – Estrutura geral dos fluid packages utilizados em programas de simulação.	55
Figura 4.2 – Representação dos fluid packages a utilizar para o metano.	61
Figura 4.3 – Representação dos fluid packages a utilizar para o gás natural.	61
Figura 4.4 – Representação dos fluid packages a utilizar para o metano, o propano e o n-hexano.	61
Figura 4.5 – Representação dos fluid packages a utilizar para o isobutano, para o factor de compressibilidade.	62
Figura 4.6 – Representação dos fluid packages a utilizar para o isobutano, para a entalpia.	62
Figura 4.7 – Representação dos fluid packages a utilizar para o isobutano, para a entropia.	62
Figura 4.8 – Representação dos fluid packages a utilizar para o isobutano, para a energia de Helmholtz.	62
Figura 4.9 – Selecção dos componentes do processo.	63
Figura 4.10 – Selecção do fluid package a utilizar na simulação.	63
Figura 4.11 – Process flow diagram de implementação da simulação.	64
Figura 4.12 – Process flow diagram da recepção de etileno e de propileno.	64
Figura 4.13 – Process flow diagram da recepção de propileno.	65
Figura 4.14 – Process flow diagram da recepção de 1,3-butadieno.	65
Figura 4.15 – Process flow diagram da liquefacção na recepção de etileno.	66
Figura 4.16 – Selecção do tipo de compressor no HYSYS: a) centrífugo e b) alternativo.	68
Figura 4.17 – Componentes do compressor centrífugo: a) rotor e impellers fechados e b) corpo do compressor.	69
Figura 4.18 – Componentes do compressor alternativo: a) pistão e b) corpo do compressor.	69
Figura 4.19 – Representação real dos compressores alternativos, com drums anti-pulsatórios.	70
Figura 4.20 – Representação da função de compressão generalizada X.	71
Figura 4.21 – Representação da função de compressão generalizada Y.	72
Figura 4.22 – Representação da eficiência politrópica e isentrópica: a) em função do caudal e b) da taxa de compressão.	73
Figura 4.23 – Representação do factor de compressibilidade de gases.	74
Figura 4.24 – Representação do design do permutador de placas: a) especificações e b) parâmetros.	77
Figura 4.25 – Relação entre correntes frias e quentes, como exemplo: a) com ponto de orvalho e b) sem ponto de orvalho.	78
Figura 4.26 – Representação de um permutador de caixa e tubos, com uma função adjust no HYSYS.	78
Figura 4.27 – Representação de um cooler no HYSYS.	79

<i>Figura 4.28 – Funções lógicas que podem ser utilizadas no HYSYS.</i>	79
<i>Figura 4.29 – Especificações da função set utilizada no permutador de caixa e tubos, E0 302.</i>	80
<i>Figura 4.30 – Especificações da função set utilizada na atribuição do caudal de exportação de 1,3-butadieno.</i>	80
<i>Figura 4.31 – Especificações da função adjust utilizada na atribuição do caudal de kickback do permutador E0 203.</i>	82
<i>Figura 4.32 – Especificações da função adjust utilizada na atribuição do caudal de alimentação do permutador E0 604.</i>	83
<i>Figura 4.33 – Parâmetros estabelecidos para a função recycle: a) para todos e b) a seguir à P0 602 + R.</i>	85
<i>Figura 4.34 – Parâmetros estabelecidos para o aero-arrefecedor G0 201.</i>	85
<i>Figura 4.35 – Representação de um aero-arrefecedor no HYSYS.</i>	86
<i>Figura 4.36 – Curva de saturação do etileno.</i>	88
<i>Figura 4.37 – Curva de saturação do propileno.</i>	89
<i>Figura 4.38 – Rede de vapor do complexo.</i>	97
<i>Figura 4.39 – Admissões para o consumo no terminal portuário consoante o período de operação.</i>	99
<i>Figura 4.40 – Casos da análise de sensibilidade: equipamentos em funcionamento.</i>	100
<i>Figura 4.41 – Casos da análise de sensibilidade: equipamentos em funcionamento (Caso Extra).</i>	100
<i>Figura 4.42 – Casos da análise de sensibilidade.</i>	101

Capítulo 5

Resultados e Discussão

<i>Figura 5.1 – Representação do diagrama de Mollier da recepção de etileno.</i>	105
<i>Figura 5.2 – Representação do diagrama de Mollier das liquefacções.</i>	109
<i>Figura 5.3 – Representação do diagrama de Mollier da recepção de propileno.</i>	113
<i>Figura 5.4 – Representação do diagrama de Mollier do ciclo de refrigeração de 1,3-butadieno.</i>	117
<i>Figura 5.5 – Representação gráfica do factor de potência.</i>	120
<i>Figura 5.6 – Representação do diagrama de Mollier da recepção de 1,3-butadieno.</i>	121
<i>Figura 5.7 – Representação esquemática da implementação de variadores de velocidade.</i>	123
<i>Figura 5.8 – Comparação do consumo de energia de sistemas de controlo manuais com variadores de frequência.</i>	123
<i>Figura 5.9 – Caudal de etileno recebido nas liquefacções.</i>	124
<i>Figura 5.10 – Consumo nos compressores centrífugos das liquefacções.</i>	124
<i>Figura 5.11 – Consumo por etileno recebido do complexo nas liquefacções: a) liquefacção A e b) liquefacção B.</i>	125
<i>Figura 5.12 – Diagramas de processo das liquefacções de etileno: a) caso actual e b) nova solução.</i>	127
<i>Figura 5.13 – Avaliação da poupança monetária, para o caso base.</i>	128
<i>Figura 5.14 – Avaliação da poupança monetária, para o caso estudo.</i>	129
<i>Figura 5.15 – Análise de sensibilidade para os períodos de verão e de inverno.</i>	129
<i>Figura 5.16 – Análise de sensibilidade para o ano de 2014.</i>	130
<i>Figura 5.17 – Análise de sensibilidade extra para os períodos de verão e de inverno.</i>	130
<i>Figura 5.18 – Análise de sensibilidade extra para o ano de 2014.</i>	131

<i>Figura 5.19 – Representação no diagrama de Mollier dos vários vapores usados nas turbinas dos compressores de etileno e de propileno, no steam cracker.</i>	<i>132</i>
<i>Figura 5.20 – Representação da melhor estratégia de armazenamento nos vários períodos semanais.</i>	<i>133</i>

Anexo A

<i>Figura A.1 – Representação das várias hipóteses da demonstração.</i>	<i>152</i>
<i>Figura A.2 – Representação do caminho ideal isentrópico e actual.</i>	<i>155</i>
<i>Figura A.3 – Representação do ciclo de refrigeração de absorção.</i>	<i>158</i>
<i>Figura A.4 – Representação do ciclo de refrigeração de ar e diagrama T-S.</i>	<i>159</i>
<i>Figura A.5 – Representação esquemática do sistema de refrigeração com ejeção de vapor.</i>	<i>160</i>
<i>Figura A.6 – Representação do diagrama P-H do ciclo de ejeção de vapor.</i>	<i>160</i>
<i>Figura A.7 – Representação esquemática de um sistema de refrigeração com ejeção de vapor real.</i>	<i>161</i>
<i>Figura A.8 – Representação do sistema de refrigeração termoeléctrico.</i>	<i>162</i>
<i>Figura A.9 – Representação dos designs dos módulos termoeléctricos: a) 1 estágio e b) multiestágio.</i>	<i>163</i>
<i>Figura A.10 – Representação de um módulo termoeléctrico.</i>	<i>163</i>
<i>Figura A.11 – Representação da variação do COP com a capacidade de refrigeração.</i>	<i>163</i>

Anexo B

<i>Figura B.1 – Algoritmo de escolha do fluid package, segundo Eric Carlson.</i>	<i>165</i>
<i>Figura B.2 – Representação dos ciclos de frio no steam cracker: a) ciclo de refrigeração de etileno e b) ciclo de refrigeração fechado de propileno.</i>	<i>166</i>

Capítulo 3**Refrigeração**

<i>Tabela 3.1 – Propriedades de algumas substâncias refrigerantes.</i>	40
<i>Tabela 3.2 – Características dos processos envolvidos em ciclos executados por máquinas.</i>	43

Capítulo 4**Materiais e Métodos**

<i>Tabela 4.1 – Fluid packages possíveis para o caso estudo.</i>	56
<i>Tabela 4.2 – Alterações do termo repulsivo da equação de Van der Waals.</i>	56
<i>Tabela 4.3 – Alterações do termo atractivo da equação de Van der Waals.</i>	57
<i>Tabela 4.4 – Factores de compressibilidade críticos de n-parafinas.</i>	59
<i>Tabela 4.5 – Dados de design para o cálculo das eficiências politrópicas do compressor C0202.</i>	75
<i>Tabela 4.6 – Dados de design para o cálculo das eficiências politrópicas do compressor C0203.</i>	75
<i>Tabela 4.7 – Tolerância interna do HYSYS, em algumas variáveis.</i>	84
<i>Tabela 4.8 – Coeficientes utilizados no cálculo da entalpia de vaporização.</i>	88
<i>Tabela 4.9 – Coeficientes utilizados no cálculo do calor específico a pressão constante para gases.</i>	89
<i>Tabela 4.10 – Coeficientes utilizados no cálculo do calor específico a pressão constante para líquidos.</i>	89
<i>Tabela 4.11 – Validação dos valores de COP da simulação.</i>	93
<i>Tabela 4.12 – Validação dos valores das eficiências politrópicas da simulação.</i>	94
<i>Tabela 4.13 – Dados de processo para o cálculo do consumo específico de vapor nas turbinas.</i>	95
<i>Tabela 4.14 – Ciclo semanal opcional para MAT, AT e MT em Portugal continental.</i>	98

Capítulo 5**Resultados e Discussão**

<i>Tabela 5.1 – COP de design com todos os equipamentos em funcionamento.</i>	115
<i>Tabela 5.2 – COP de design com os mesmos equipamentos em funcionamento, que o caso real.</i>	115
<i>Tabela 5.3 – COP reais dos processos.</i>	115
<i>Tabela 5.4 – Eficiências de design com todos os equipamentos em funcionamento.</i>	115
<i>Tabela 5.5 – Eficiências de design com os mesmos equipamentos em funcionamento, que o caso real.</i>	115
<i>Tabela 5.6 – Eficiências reais dos processos.</i>	116
<i>Tabela 5.7 – Relação entre os coeficientes de performance reais e os de design.</i>	116
<i>Tabela 5.8 – Perdas energéticas estimadas dos compressores.</i>	119
<i>Tabela 5.9 – Dados de design calculados.</i>	126
<i>Tabela 5.10 – Avaliação da poupança energética obtida pela implementação de permutadores com água salgada nas liquefacções de etileno.</i>	126
<i>Tabela 5.11 – Avaliação da poupança monetária, comparando o caso base e o caso estudo.</i>	128
<i>Tabela 5.12 – Dados para os custos da análise de sensibilidade e análise de sensibilidade extra.</i>	131

[Esta Página foi Propositadamente deixada em Branco]

Neste capítulo é feito o enquadramento do leitor aos temas abordados no presente trabalho, bem como, a explicitação dos objectivos pretendidos.

Durante o enquadramento, serão apresentados alguns dos estudos feitos na área da refrigeração industrial e da poupança energética, bem como alguns exemplos reais de parâmetros a serem estudados nos casos estudo propostos.

Neste mesmo capítulo também será efectuada uma apresentação das diferentes formas de armazenagem e transporte dos produtos, nos terminais portuários.

Por último, serão apresentados alguns exemplos de terminais no mundo e será avaliada a dimensão do terminal da Repsol em Sines.

1.1 Estado de Arte

A energia fornecida para processos de refrigeração doméstica e industrial, bem como para processos de ar-condicionado representa um papel muito importante no mundo de hoje em dia, pois os processos de refrigeração estão presentes na maior parte das actividades do nosso quotidiano. O instituto internacional de refrigeração estima que aproximadamente 17 % de toda a electricidade, produzida no mundo, seja aplicada na refrigeração [1].

A refrigeração, em termos industriais, pode ser aplicada numa grande variedade de processos, desde a produção de gelo, à indústria alimentar e à preservação de processos químicos industriais [2]. O complexo petroquímico da Repsol Polímeros enquadra-se nesta última categoria, tendo a refrigeração uma grande importância, no que diz respeito à armazenagem de alguns produtos produzidos no *steam cracker* e extraídos na unidade de butadieno, nomeadamente o etileno, o propileno e o 1,3-butadieno.

O etileno é o hidrocarboneto olefínico mais leve, é incolor e um gás inflamável, tendo uma densidade semelhante ao azoto, mas um odor mais doce, à temperatura ambiente. Este não é um produto muito abundante na natureza, mas é um dos produtos de maior consumo a nível mundial, sendo muito utilizado na indústria dos polímeros [3]. Este é principalmente utilizado para a produção do polietileno, de alta e de baixa densidade, mas também pode ser usado como monómero na produção do cloreto de polivinil, do poliestireno ou do poliéster. O etileno tem grande importância na indústria petroquímica devido à sua ligação dupla, que lhe permite participar numa grande variedade de reacções, como: reacções de adição, oxidações, polimerizações, entre outras [4].

O polietileno tem aplicações numa grande variedade de indústrias, que vão desde a construção civil, à comunicação e à produção de produtos domésticos e do dia-a-dia.

Para além do etileno, existem coprodutos com grande interesse económico, como o propileno, uma mistura de compostos C_4 e a gasolina de pirólise. Na década de 50, em geral, os dois primeiros, eram queimados como fuel-gás e a gasolina era misturada com a gasolina produzida da destilação de crude, sem receber um hidrotreatamento. A partir da década de 60, estes produtos foram sendo valorizados, nomeadamente o propileno, que pode ser usado para produzir polipropileno, isopropanol, acrilonitrilo ou cumeno [5]. O propileno é um gás incolor, apresenta uma densidade e uma temperatura de ebulição, ligeiramente superiores, ao etileno. Este apresenta também, grande reactividade, devido à sua ligação dupla [4].

O 1,3-butadieno é um composto incolor, não corrosivo, com um odor suave a aromáticos ou a gasolina, com uma temperatura de ebulição de $-4,4\text{ }^{\circ}\text{C}$ e uma densidade de 611 kg/m^3 , em condições ambiente. Este pode ser usado na produção de estireno, acrilonitrilo, mas é principalmente utilizado como co-monómero na produção da borracha sintética [6].

Existe uma grande variedade de sistemas de refrigeração, que dependem do tipo de indústria [7], figura 1.1. À medida que as indústrias crescem, estas vão adotando sistemas de refrigeração com multiestágios [8], tendo estes, vindo a aumentar significativamente [9] [10] [11].

O ano de 2009 foi um ano difícil para a conjuntura económica mundial, devido à crise financeira que afectou os Estados Unidos da América e influenciou as crises na Europa e na Ásia. As grandes indústrias, como a indústria da produção, têm vindo a recuperar lentamente através dos esforços na redução de custos, no consumo de energia, de forma a poderem aumentar as suas margens de lucro [12].

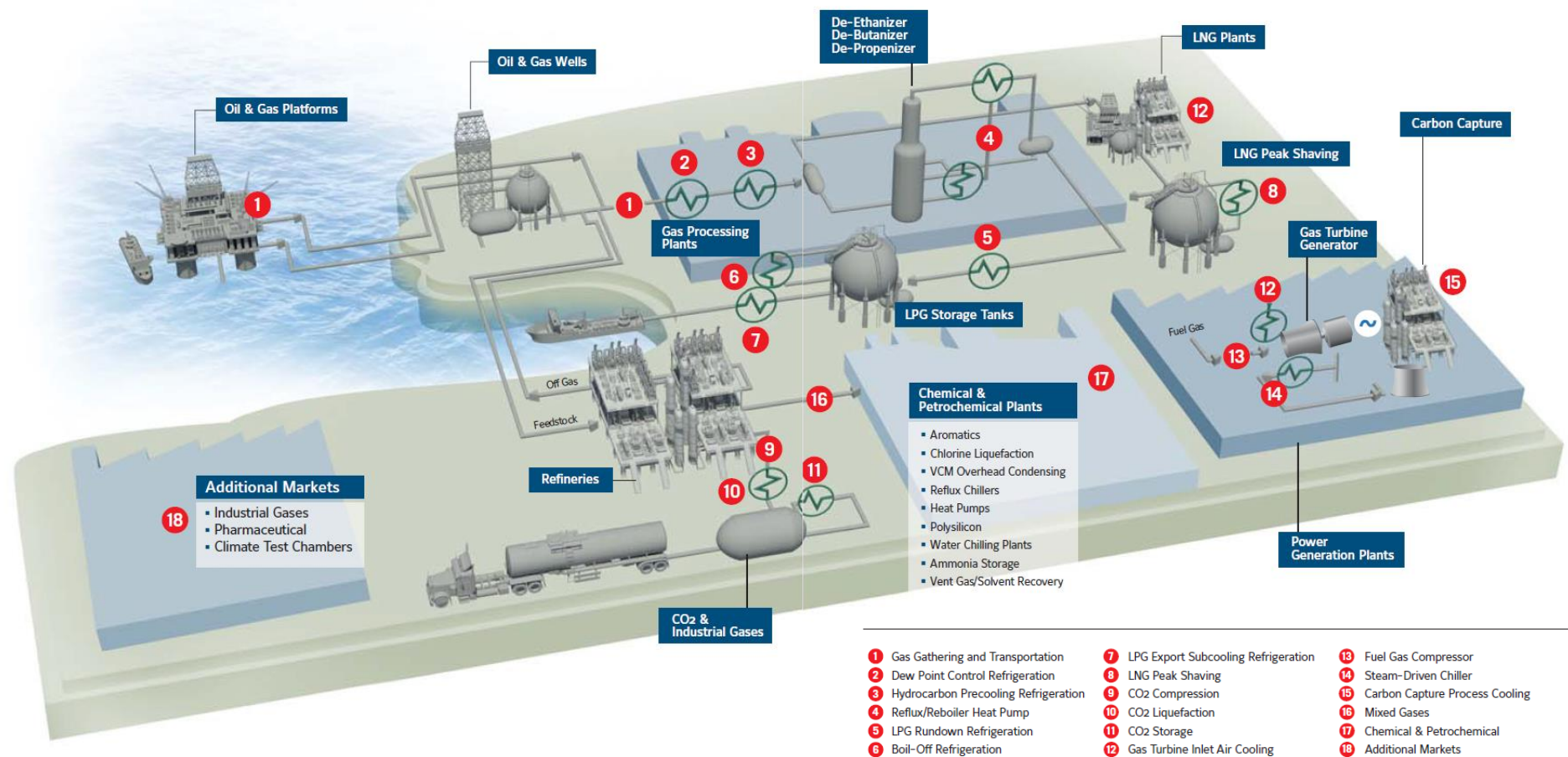


Figura 1.1 – Refrigeração aplicada à indústria [23].

Uma das formas de redução de custos mais recorrente é a utilização de novas fontes de energia, que tenham poucos custos associados, como a energia solar [13] [14] e a energia que normalmente é desperdiçada na indústria (*waste energy*) [15] [16], ou com a introdução de novas misturas de refrigerantes [17] [18], ou então com a combinação entre os vários tipos de sistemas de refrigeração existentes [19] [20], ou ainda, com o melhoramento desses mesmos sistemas de refrigeração [21] [22]. Uma forma de se avaliar um sistema de refrigeração é através de um coeficiente de *performance*. Este vai variar, principalmente, devido à temperatura do condensador [24], à temperatura do evaporador [25], à carga no sistema [26] e à eficiência do compressor [27], figura 1.2. Através da figura referida, podemos verificar a evolução da eficiência politrópica de compressores centrífugos ao longo dos anos, com base no coeficiente de caudal¹ desse tipo de compressor, sendo que actualmente, as eficiências rondam os noventa por cento. Estes dois últimos parâmetros estão, directamente relacionados, com o consumo que um compressor tem e o consumo, por sua vez, está relacionado com o coeficiente de *performance* do sistema.

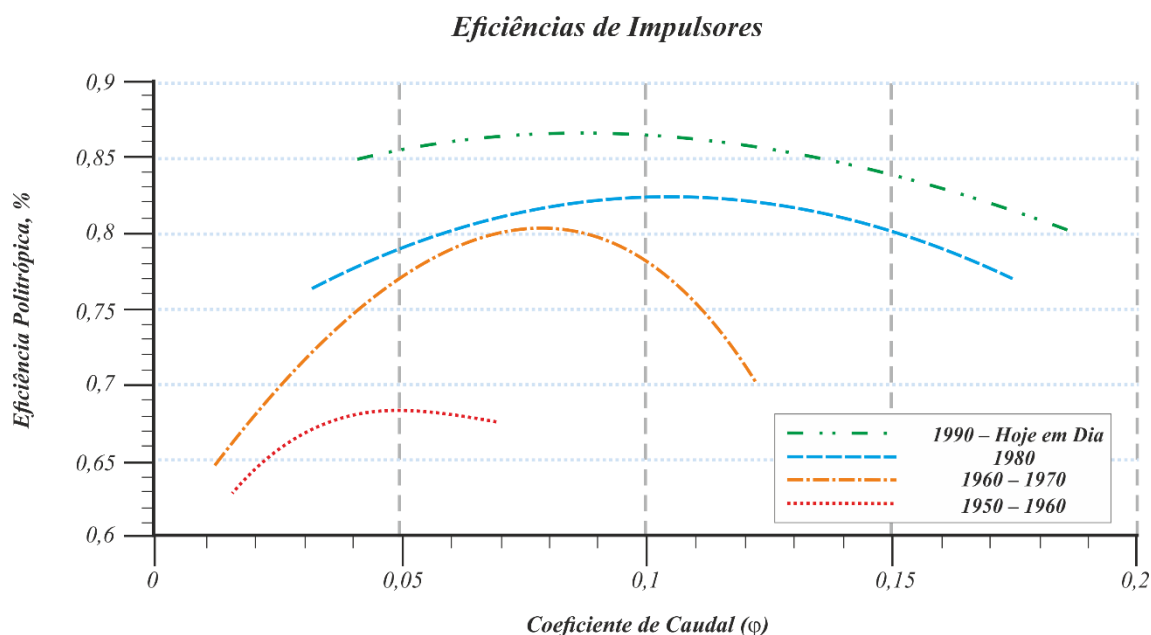


Figura 1.2 – Evolução das eficiências nos impulsores dos compressores centrífugos [28].

O valor de um coeficiente de *performance* (*COP*) característico de um sistema de refrigeração, também está relacionado com o tipo de fluido refrigerante que se está a utilizar [29].

Dependendo da aplicação do sistema de refrigeração, podemos ter diferentes coeficientes de *performance* e consumos. No caso da refrigeração em cascata, do gás natural, com etileno, propano e metano, podemos ter valores de *COP* de 1,26 e com consumos de 312,1 MW, enquanto que com a refrigeração C3MR², com os mesmos compostos, temos 171,9 MW de consumo e um *COP* de 2,13. Estes tipos de refrigerações apresentam um consumo específico de 259,61 MW/t e de 546,81 MW/t, respectivamente [30]³.

¹ Parâmetro adimensional de turbomaquinaria que relaciona o caudal de entrada de gás (Q_1), com o caudal máximo teórico ($N \cdot D_2^3$). Este coeficiente, pode ser representado por ϕ e apresenta valores entre 0,01 e 0,16 ($\phi = \frac{Q_1}{N \cdot D_2^3}$) [31] [32] [33].

² Processo de liquefacção de gás natural que utiliza etileno, propileno e propano como refrigerantes, sendo que este processo, também pode ser chamado de APCI.

³ Valores por tonelada de gás natural.

Outro exemplo de sistemas de refrigeração industrial é o sistema de arrefecimento de butadieno com propileno, da *U. S. Gulf Coast Petrochemical Complex*, que apresenta um *COP* de 4,56 e um consumo específico de 2,13 kW/t [34]⁴.

Dos produtos referidos anteriormente, apenas o etileno e o propileno, são obtidos directamente de unidades de *cracking* térmico, a partir de matérias-primas líquidas como a nafta, ou gasóleo atmosférico (em Sines não se faz o *cracking* de gasóleo atmosférico), ou então de matérias-primas gasosas como o etano, ou o propano [35]. Mais recentemente e devido a factores económicos, têm vindo a surgir novos tipos de *steam crackers*, ou têm sido feitos *revampings* em *steam crackers* mais antigos, para que estes possam operar com um novo tipo de *feedstock*, o etano de *shale gas* [36] [37]. O butadieno é obtido indirectamente no *steam cracker*, sendo refinado depois numa unidade de extracção à parte.

O armazenamento destes produtos é feito no terminal portuário. Cada produto terá um determinado tipo de armazenamento, devido às suas propriedades químicas e físicas.

A armazenagem nos terminais portuários pode ser feita, através da pressurização dos produtos à temperatura ambiente, da semi-pressurização em esferas, ou então da refrigeração dos produtos, à pressão atmosférica. Para armazenagem pressurizada, podem ser utilizados tanques esféricos acima do solo, tanques cilíndricos agrupados ou armazenamento em cavernas subterrâneas. Este tipo de tanques são bastante mais pequenos, que os tanques utilizados juntamente com sistemas de refrigeração, sendo que a capacidade máxima que as esferas podem ter é de 5000 m³, enquanto que o maior tanque cilíndrico pressurizado, apenas pode ter 4000 m³ de produto.

O armazenamento em cavernas subterrâneas é feito com base num equilíbrio de pressões, ou seja, temos a pressão do produto e a pressão exercida pela altura manométrica de uma coluna de água. Como podemos ver pela figura 1.3, quando se recebe produto é retirada água e quando se envia produto, têm-se que introduzir água na caverna.

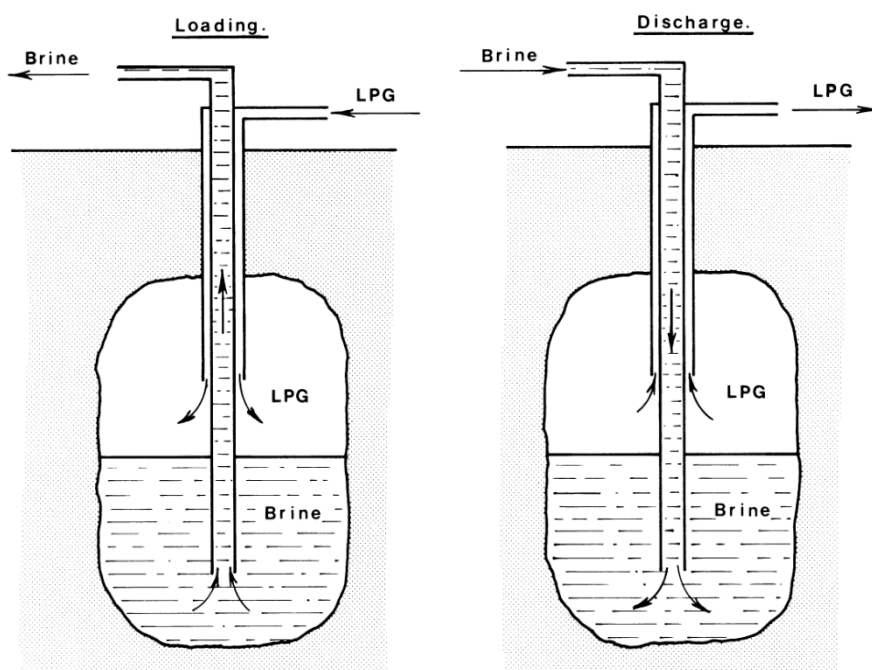


Figura 1.3 – Armazenagem de LPG em cavernas subterrâneas de rocha salina [38].

⁴ Valor por tonelada de butadieno.

A utilização de armazenagem acoplada de um sistema de refrigeração é considerada, economicamente vantajosa, quando é pretendida uma tancagem de produto superior a 5000 toneladas, sendo que para quantidades inferiores a esse valor, utilizam-se esferas semi-pressurizadas. No terminal são utilizados tanques refrigerados, para a armazenagem de etileno e de propileno, devido às elevadas quantidades de armazenagem e esferas semi-pressurizadas e refrigeradas, para a tancagem de 1,3-butadieno devido à baixa quantidade a armazenar, mas também para evitar fenómenos de polimerização, que afectam o próprio produto, sendo que a armazenagem no *steam cracker*, envolve a utilização de esferas semi-pressurizadas e pressurizadas.

Nos tanques refrigerados podemos ter quatro tipos de tanques: tanque de parede simples, tanques de parede dupla, tanques de duplo contentor ou tanques no subsolo. Os tanques no subsolo são mais apropriados para o armazenamento de gás natural. No terminal portuário da Repsol, temos um tanque de parede dupla (o de etileno) e um de parede simples (o de propileno). Ambos os tanques apresentam um tecto flutuante de forma a se minimizar a evaporação natural dos produtos. O etileno é armazenado num tanque de parede dupla, pois encontra-se a temperaturas mais baixas, que o propileno, sendo que este tipo de tanque apresenta um isolamento constituído por perlite, fibras mineralizadas e fibra de vidro, enquanto que o tanque de parede simples, apenas apresenta um isolamento com poliuretano e uma cobertura de metal [39].

A exportação de produtos num terminal portuário não é feita apenas com navios, podendo também existir carregamento de produtos em camiões cisterna. Dos produtos referidos, apenas o etileno é exportado na forma de camião cisterna, sendo necessário a elaboração de alguns procedimentos operacionais típicos, que também são utilizados na carga de navios.

Desses procedimentos de destacar o *gassing-up* e o *cooling-down*. O *gassing-up* é o processo, através do qual, se remove o gás inerte proveniente da inertização dos tanques, sendo esse gás principalmente constituído por azoto e dióxido de carbono (não condensáveis). Essa remoção é feita através do varrimento do gás no interior do tanque, com o vapor do produto que se quer transportar. Esse varrimento, devido a razões ambientais, deve ser feito em terminais portuários para um sistema de *flare*, mas em alto-mar, pode ser feito para a atmosfera. O *cooling-down* é o processo, pelo qual, se refrigeram os tanques de carga com o produto a transportar. Este processo deve ser feito de forma lenta, para que se minimize o *stress* térmico nos tanques. A taxa de refrigeração vai depender do tipo de sistema de transporte e apresenta valores típicos de 10 °C por hora.

Antes de se fazer a etapa de *gassing-up* é necessário proceder-se a uma análise do teor de oxigénio nos tanques. O oxigénio aparece nos tanques devido ao processo de arejamento, que ocorre após a inertização posterior à etapa de descarga.

Após a descarga de um produto por navio, podem ocorrer três situações: ou o navio é de novo carregado com um produto compatível, com o produto transportado anteriormente e nesse caso, não é necessário uma limpeza dos tanques, ou o novo produto não é compatível e têm-se que se proceder à limpeza dos mesmos. Pode-se também ter, a limpeza dos tanques, para se ancorar o navio em doca seca. Nestes casos, o termo compatível, é referente à não contaminação do produto a ser transportado. Os processos de arejamento e de inertização pós descarga são processos usados para a limpeza dos tanques.

No caso de o navio de transporte ter de efectuar a viagem de regresso a um porto com os tanques vazios, é recorrente este bombear água do mar para compartimentos específicos no seu interior, de forma a aumentar a sua estabilidade.

Nas etapas de preparação de um navio, é usual, para além deste fazer a inertização dos tanques, fazer também as operações de bancas, que consistem no abastecimento de combustível ao navio, mas também podem-se proceder operações de mudança de óleo lubrificante nos compressores do próprio navio.

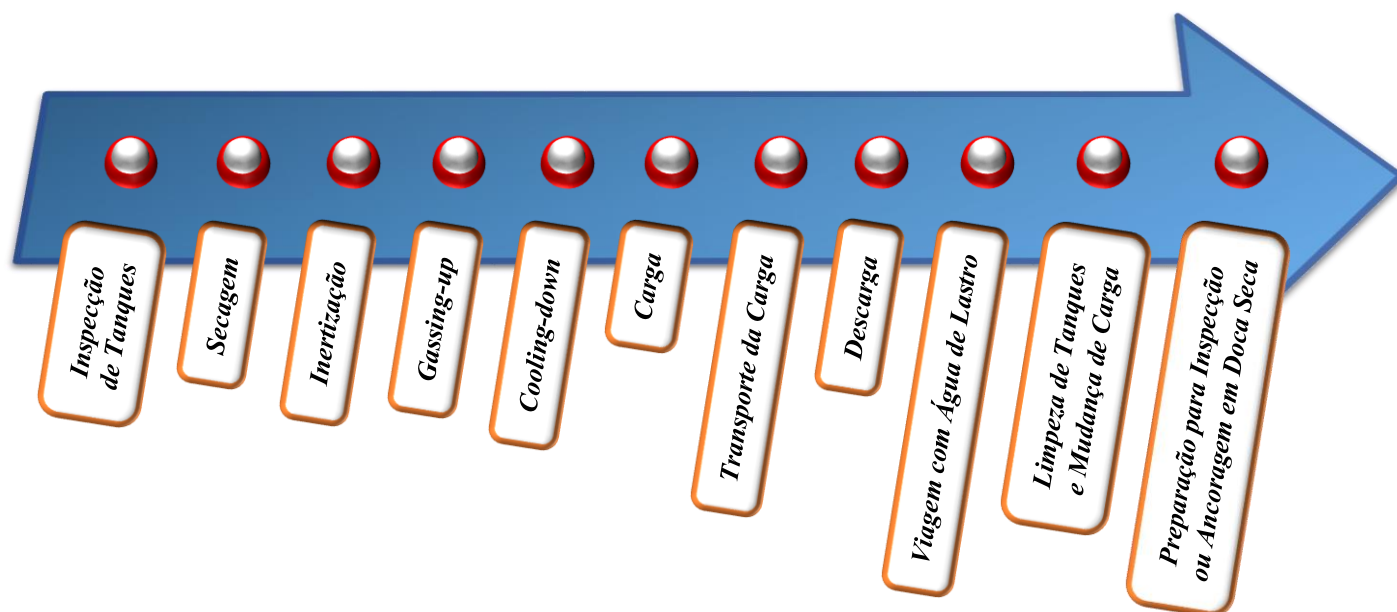


Figura 1.4 – Sequência de operações de movimentação de cargas em navios [38].

Após a descrição dos processos de operação num terminal portuário, será efectuada uma descrição dos tipos de navios que movimentam os produtos químicos referidos anteriormente.

Existem três tipos de navios para o transporte de produtos gasosos: os navios pressurizados totalmente, os navios semi-pressurizados e refrigerados e os navios totalmente refrigerados. A gama de capacidades de transporte destes navios vai desde os 500 aos 6000 m³, para navios pressurizados a temperatura ambiente, usados principalmente no transporte de propano, butano e outros gases químicos, até aos 100000 m³ de capacidade dos grandes transportadores de GPL ou de GNL, que têm tanques altamente isolados e refrigerados [40].

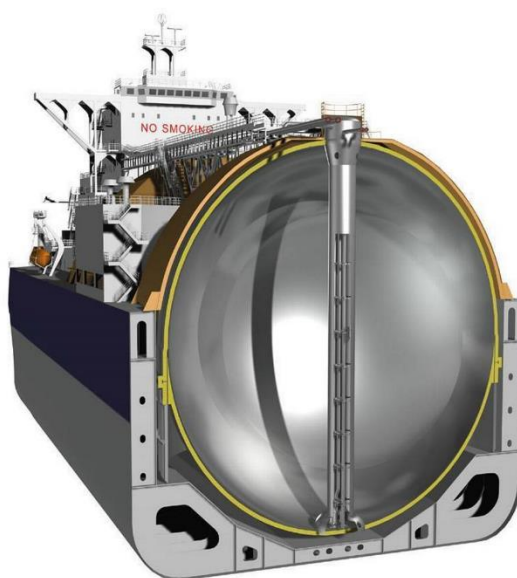
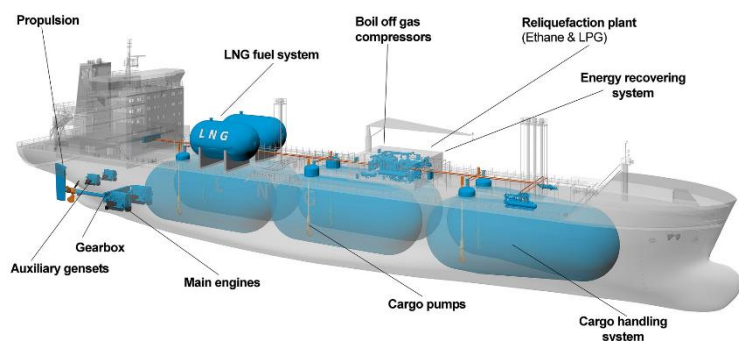


Figura 1.5 – Navios transportadores de GNL com tanques Moss [41].

Os navios de transporte de GPL são utilizados principalmente, para o transporte de produtos como: o butano, o propano, o butadieno, o propileno, o cloreto de vinilo na forma de monómero, ou até mesmo de amoníaco anidro.

Os navios transportadores de GNL, como o próprio nome indica, servem principalmente para o transporte de gás natural, podendo existir vários *designs* para esses navios, figura 1.5 e 1.6.



a)



b)

Figura 1.6 – Navios transportadores de GNL: **a)** com tanques cilíndricos e **b)** com tanques esféricos [42] [43].

Existem também navios transportadores específicos para etileno, contendo estes, tanques semi-pressurizados do tipo A, B ou C, sendo o tipo C mais utilizado, por razões económicas.

Este tipo de navios podem também ser usados para transportar outros gases GPL, sendo um tipo de navio bastante utilizado, pois permite a carga e descarga de produtos em praticamente todos os terminais com tanques pressurizados ou refrigerados.

Os transportadores de etileno podem transportar produtos até uma pressão de 6 bar e no caso do etileno, permite um transporte à temperatura de ebulição atmosférica deste ($-104\text{ }^{\circ}\text{C}$), apresentam também capacidades desde 1500 a 15000 m^3 [44].

O processo de carga e descarga de um navio num terminal é feito de duas formas: ou com a utilização de um braço flexível, ou com a utilização de um braço de carga no cais.

No caso de se utilizar um braço de carga, existe mais segurança a nível ambiental e menos custos com inspecções de segurança.



Figura 1.7 – Navios refrigerados transportadores de GPL e de etileno [45].

Relativamente ao terminal portuário da Repsol em Sines, podemos dizer que se trata de um terminal de média dimensão, pois comparando com outros terminais pelo mundo, no que diz respeito à capacidade de armazenamento de etileno e de propileno (produtos mais importantes), este apresenta uma capacidade intermédia. O terminal portuário apresenta uma tancagem de etileno na ordem dos 26000 m³ e uma armazenagem de propileno de cerca de 22000 m³ de capacidade. Através da análise de alguns terminais de etileno, como o recentemente inaugurado pela empresa INEOS no terminal de Antuérpia, que apresenta uma capacidade de 50000 m³ [46] e o terminal da Huludao Jinfeng, com 10000 m³ de capacidade, que pertence ao porto da cidade de Huludao [47], ou de alguns terminais de propileno, como o terminal da Formosa Petrochemical, de 80000 m³, no porto chinês de Ningbo [48] e o terminal da Exxonmobil, em Port Allen, no Louisiana de 700 m³ de capacidade [49], chega-se à conclusão referida.



Figura 1.8 – Principais terminais portuários de armazenamento de petróleo e de gás no mundo [50].

1.2 Objectivos

A elaboração do presente trabalho teve como principais objectivos, o estudo da eficiência global de operação do terminal portuário e a avaliação e optimização, do consumo energético, na recepção de produtos do complexo de olefinas da Repsol em Sines.

O trabalho dividiu-se em três etapas, em primeiro lugar, foi estudado e simulado o processo de operação:

- Elaboração dos diagramas de *Mollier* dos processos:
 - Recepção de etileno no terminal portuário;
 - Recepção de propileno no terminal portuário;
 - Recepção de 1,3-butadieno no terminal portuário.
- Simulação do processo segundo o *design* e o real:
 - Recepção de etileno no terminal portuário;
 - Recepção de propileno no terminal portuário;
 - Recepção de 1,3-butadieno no terminal portuário.

Em segundo lugar, procedeu-se à optimização de parâmetros de funcionamento, como:

- Consumo energético;
- Coeficiente de *performance* real e de *design*;
- Eficiência politrópica real e de *design* dos vários compressores no processo;
- Estimativa de perdas energéticas nas caixas multiplicadoras dos compressores;
- Optimização energética dos períodos diários de recepção de etileno dentro do *site*: consumo de vapor na X 4201 e na X 3901, em relação ao consumo em motores eléctricos.

Em terceiro lugar, procedeu-se à análise de projectos a implementar no terminal portuário, como:

- Redução do consumo de energia eléctrica através da instalação de condensadores de etileno com *sea water*, nas liquefacções;
- Redução do consumo de energia eléctrica através da instalação de variadores de velocidade nos compressores centrífugos das liquefacções.

Capítulo 2 *Descrição do Terminal Portuário*

Neste capítulo é feita a descrição do armazenamento no terminal portuário, dos principais produtos produzidos no *steam cracker*, como o etileno e o propileno e do 1,3-butadieno, que é obtido por destilação extractiva de uma mistura de compostos C₄, proveniente do *steam cracker*.

Para além destes produtos, o terminal portuário armazena outros compostos como o MTBE/ETBE, o metanol/etanol e a nafta.

A nafta é usada como matéria-prima para o *steam cracker*, o metanol é usado para a produção de MTBE, ou caso a unidade de saturação de olefinas e diolefinas queira produzir ETBE, este é substituído por etanol.

O tanque de nafta que se encontra no terminal portuário é usado como reserva, visto que esta, é alimentada ao *steam cracker* por *pipeline*, directamente da Galp.

O terminal portuário situa-se no porto de Sines e é uma unidade muito importante para a Repsol, pois é através deste que se faz o armazenamento e movimento de produtos produzidos no complexo. O terminal e o complexo petroquímico encontram-se interligados por um *pipe-way* de cerca de 7 quilómetros de comprimento, que é usado para a importação e exportação de produtos e de matérias-primas.

No terminal são armazenados e movimentados através de operações de trasfega, carga ou descarga de navios, os seguintes produtos: etileno, propileno, butadieno, MTBE/ETBE, metanol/etanol, nafta, mescla de aromáticos, compostos C₄, butano e propano, como podemos ver na figura 2.1.

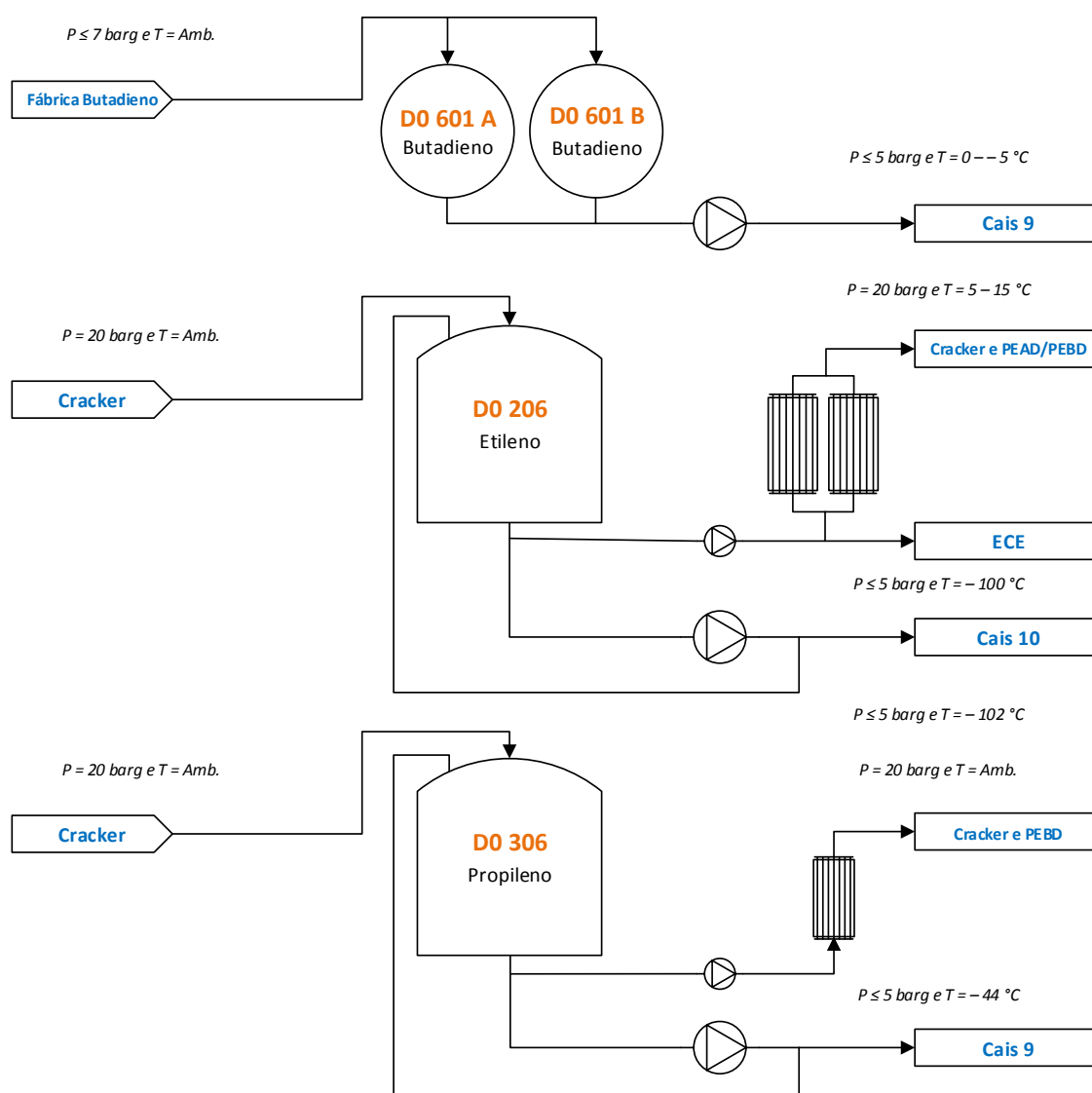


Figura 2.1 – Esquema de armazenamento dos vários produtos no terminal portuário.

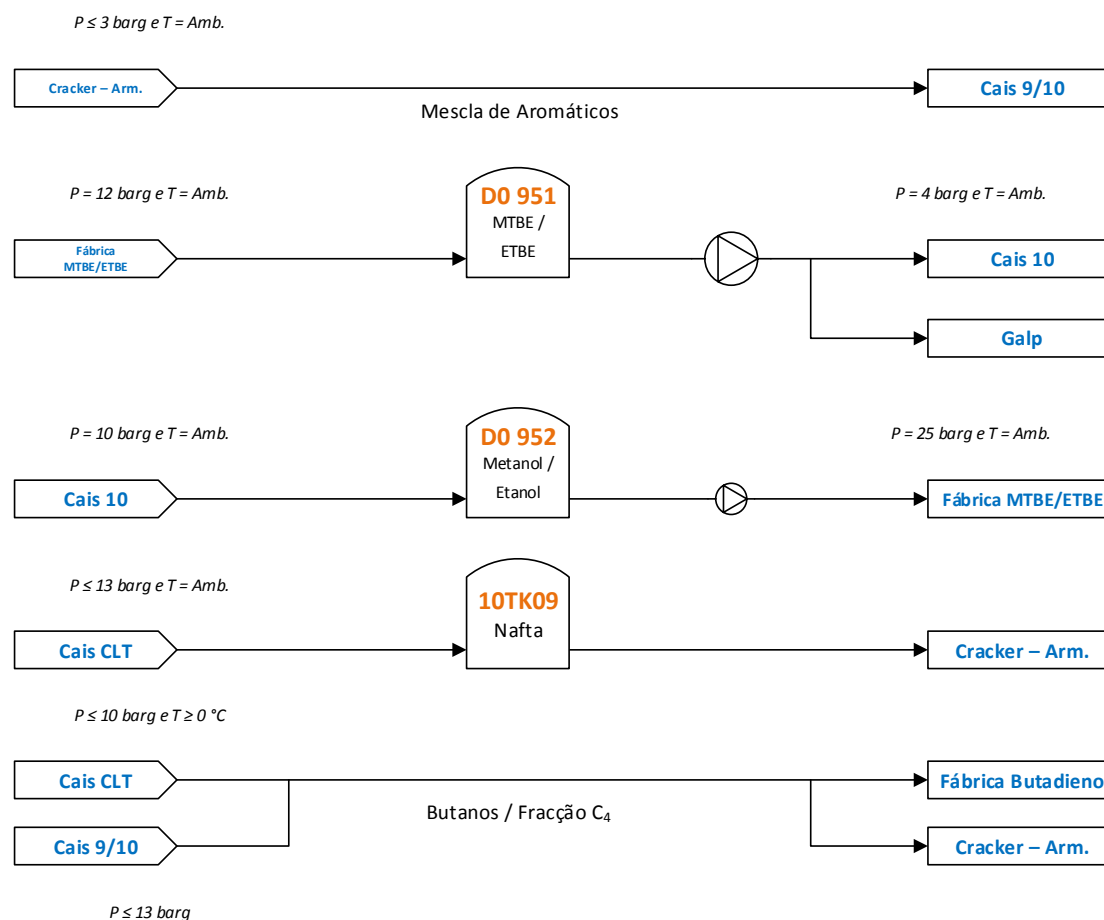


Figura 2.1 – Continuação.

Os armazenamentos mais importantes são: o do butadieno, o do etileno e o do propileno. O armazenamento dos outros produtos e matérias-primas, no terminal, caracteriza-se por ser um processo simples, ou seja, comporta apenas o armazenamento do produto no tanque respectivo, sem a utilização de outras unidades de operação. As exceções são mesmo o butadieno, o etileno e o propileno.

O butadieno e o propileno chegam à temperatura ambiente e a cerca de 10 barg e entre 14 e 20 barg, respectivamente, sendo ambos recebidos no terminal na fase líquida. O etileno é recebido na fase gasosa, com pressões entre 17 e 21 barg e à temperatura ambiente. Os caudais de recepção dos vários produtos vão depender das condições ambientais em que se efectua o seu transporte e da carga às unidades de produção.

2.1 Armazenamento do Butadieno

O sistema de armazenagem do butadieno engloba apenas três passos: o arrefecimento do mesmo, o armazenamento nas esferas e o subarrefecimento do produto de fundo, das esferas.

O reaquecimento do butadieno do fundo das esferas e a adição do inibidor TBC são medidas que se utilizam, para evitar fenómenos de polimerização, formação de dienos ou formação do fenómeno *popcorn*.

Este fenómeno caracteriza-se pela formação de gomas, através de uma nucleação do próprio butadieno. Os fenómenos de polimerização ocorrem a partir dos 12 °C, sendo o armazenamento feito abaixo dessa temperatura.

O TBC é um agente inibidor que antigamente se adicionava no terminal portuário, na fase sólida, mas que actualmente é adicionado à saída da fábrica de butadieno, na fase líquida, sendo que, a instalação no terminal, para a introdução de TBC, é usada apenas em casos de necessidade, para a correcção da composição de TBC, na corrente de butadieno vinda da fábrica. O TBC serve para inibir as possíveis reacções que podem ocorrer entre o butadieno e o oxigénio, evitando a formação de peróxidos, sendo aconselhável que o teor de oxigénio se mantenha abaixo de 0,3 % para a fase gasosa e 0,2 %, para a fase líquida, sendo que a quantidade de TBC tem de ser no mínimo, de 100 ppm.

O butadieno é enviado da fábrica de butadieno nas condições referidas anteriormente, a um caudal que em termos de *design* é de cerca de 6 t/h e é arrefecido, num permutador tubular com propileno líquido. De seguida entra no “piano de válvulas”, que é uma estrutura com várias válvulas que liga várias linhas do processo, nomeadamente as linhas de introdução de TBC, as linhas de recirculação de produto de fundo das esferas e a linha de chegada de butadieno da fábrica. Em seguida o butadieno arrefecido é introduzido nas esferas a uma temperatura entre -5 e 5 °C, sendo o produto de fundo recirculado para dois permutadores tubulares, arrefecidos com propileno líquido, entrando depois no “piano de válvulas”, completando o reciclo. Nas esferas a pressão é mantida abaixo de 4 barg e no caso de existir pressão baixa, pode-se introduzir azoto para se aumentar a mesma. Podemos ver o armazenamento do butadieno através da figura 2.2.

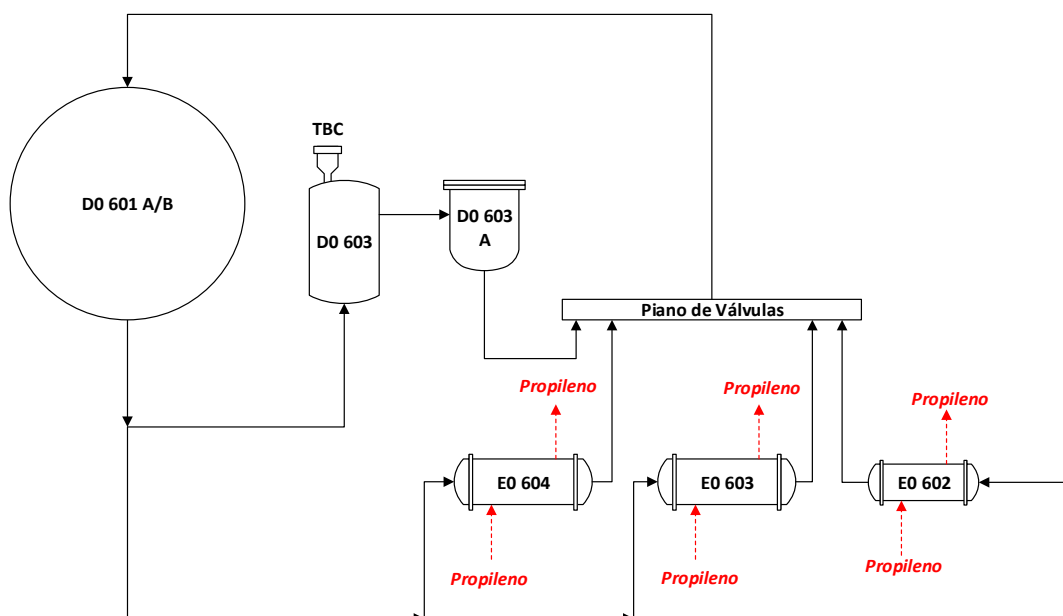


Figura 2.2 – Esquema de armazenamento do butadieno no terminal portuário.

2.1.1. Ciclo de Refrigeração do Butadieno

O propileno líquido, utilizado para o arrefecimento do butadieno, é retirado do ciclo de recepção do propileno e é introduzido num ciclo de refrigeração fechado, que comporta os seguintes elementos: dois compressores alternativos de dois andares, um aero-arrefecedor e dois separadores gás-líquido. O ciclo de refrigeração encontra-se descrito na figura 2.3.

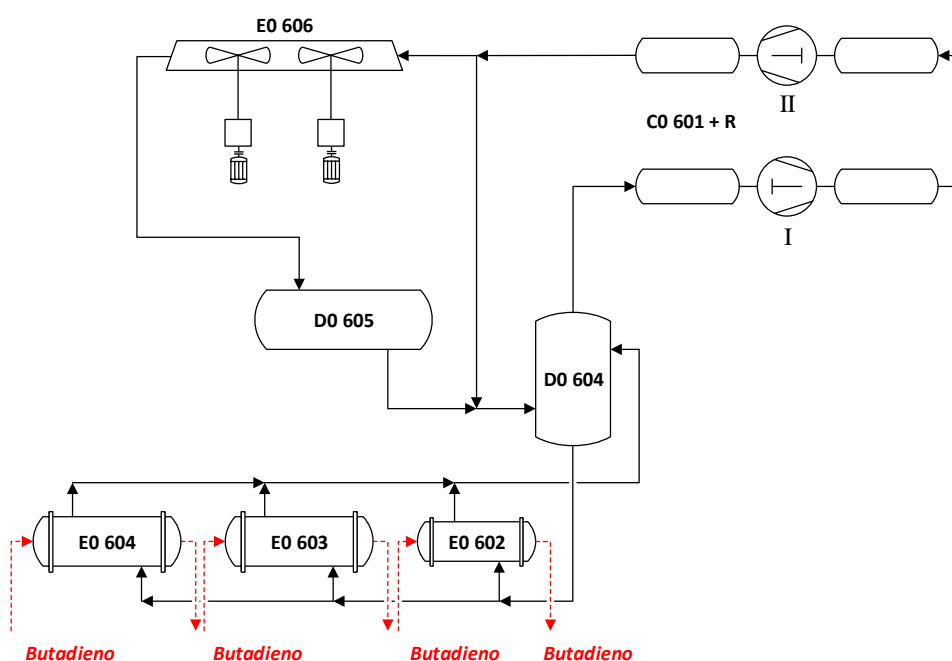


Figura 2.3 – Esquema do ciclo de refrigeração do butadieno.

O propileno é introduzido no ciclo, no *drum* intermédio D0 605. Em seguida é alimentado ao *drum* D0 604, através de uma válvula de controlo, que produz uma expansão no propileno, e está associada ao nível de líquido, nesse mesmo *drum*. Este *drum* tem como objectivo a manutenção do nível de líquido nos permutadores tubulares de arrefecimento e de subarrefecimento do butadieno e encontra-se, à pressão de aspiração do primeiro andar do compressor. A alimentação a estes permutadores é feita através de um sistema de vasos comunicantes, para que estes se mantenham sempre cheios de líquido. O propileno que é vaporizado nos permutadores é aspirado para o compressor, sendo depois condensado no aero-arrefecedor e reintroduzido no *drum* D0 605, completando-se o ciclo. Existe também um *by-pass* ao aero-arrefecedor, que serve para evitar que a pressão de aspiração do compressor seja muito baixa.

2.2 Armazenamento do Propileno

A chegada do propileno ao terminal portuário dá-se nas condições referidas anteriormente e a um caudal de *design* de cerca de 25 t/h. O propileno passa primeiro por um permutador tubular de água salgada, que apenas está em serviço durante os meses de maior calor, existindo depois uma divisão da corrente, com uma das saídas a ir para as liquefacções e para o ciclo de refrigeração do butadieno e a outra, a ir para o armazenamento do propileno.

Em seguida a corrente para o armazenamento de propileno, passa por uma válvula de controlo que se encontra associada ao controlo de nível do *flash drum* D0 303, onde ocorre a primeira expansão. Esta corrente junta-se com a corrente de reciclo proveniente do *drum* D0 305 que sofreu uma expansão, na válvula de controlo à saída do mesmo. Essa válvula encontra-se associada ao controlo de nível, desse mesmo *drum*. Depois a soma dessas correntes entra no *flash drum* D0 303, onde ocorre outra expansão devido a este ter uma pressão de cerca de 2,5 barg. O efeito de *flash* neste *drum* é garantido pela corrente proveniente do primeiro andar do compressor alternativo.

A corrente líquida, que vem do *flash drum*, que se encontra a uma temperatura de cerca de -18 °C, tem duas saídas: uma para o *kettler* E0 302, que serve para arrefecer, condensar e subarrefecer o etileno que vem dos compressores e depois, outra saída, para o E0 308, que ajuda no subarrefecimento do propileno, com etileno que vem do permutador de placas E0 204, tendo uma redução da temperatura, do propileno, de cerca de 12 °C. A corrente que vem do E0 308 passa por uma válvula de controlo, associada ao nível do *flash drum* D0 303, onde ocorre uma expansão antes da entrada no tanque de armazenamento. O armazenamento do propileno faz-se a 60 mbarg de pressão e com uma temperatura a rondar o -44 °C, que são obtidos pela expansão que o propileno tem na chegada ao tanque.

O *boil-off* do tanque de armazenamento, produzido pela vaporização do propileno dentro do tanque, é aspirado para os compressores alternativos de três andares. Nestes compressores e ao contrário dos de etileno, existem *by-passes* com válvulas manuais para o primeiro andar do compressor e para os segundo e terceiro andares do mesmo. Isto porque no caso destes compressores, o primeiro andar não se encontra interligado com os segundo e terceiro andares.

Então tem-se que, o *boil-off* do tanque de armazenamento é aspirado para o *drum* D0 308, bem como a corrente gasosa do *kettler* E0 302 e a corrente que vem da liquefacção. Esta corrente proveniente da liquefacção é usada num caso excecional, ou seja, quando temos demasiado propileno líquido na liquefacção. A aspiração é feita a 18 mbarg de pressão e com uma temperatura a rondar os -30 °C. Depois do primeiro andar a compressão, vai para o *drum* D0 309, a uma temperatura de cerca de 50 °C e a uma pressão semelhante à do *flash drum* D0 303.

A corrente gasosa de propileno que sai do *flash drum*, é aspirada pelo segundo andar do compressor, para o *drum* D0 310, a uma pressão de 2,5 barg e à temperatura de -3 °C. O segundo andar comprime para o *drum* D0 311, a uma pressão e temperatura que rondam os 6 barg e os 40 °C, respectivamente. No terceiro andar ocorre a compressão para os 12 barg de pressão, indo essa corrente, sair para o *drum* de compressão D0 313, a uma temperatura que anda entre os 60 e os 75 °C. Existe entre o segundo e o terceiro andar dois *drums*, que servem para evitar o fenómeno de pulsação no terceiro andar.

Na corrente de saída do *drum* D0 313, temos duas saídas, em que ambas têm uma válvula de controlo, associada à pressão no primeiro e segundo andares do compressor.

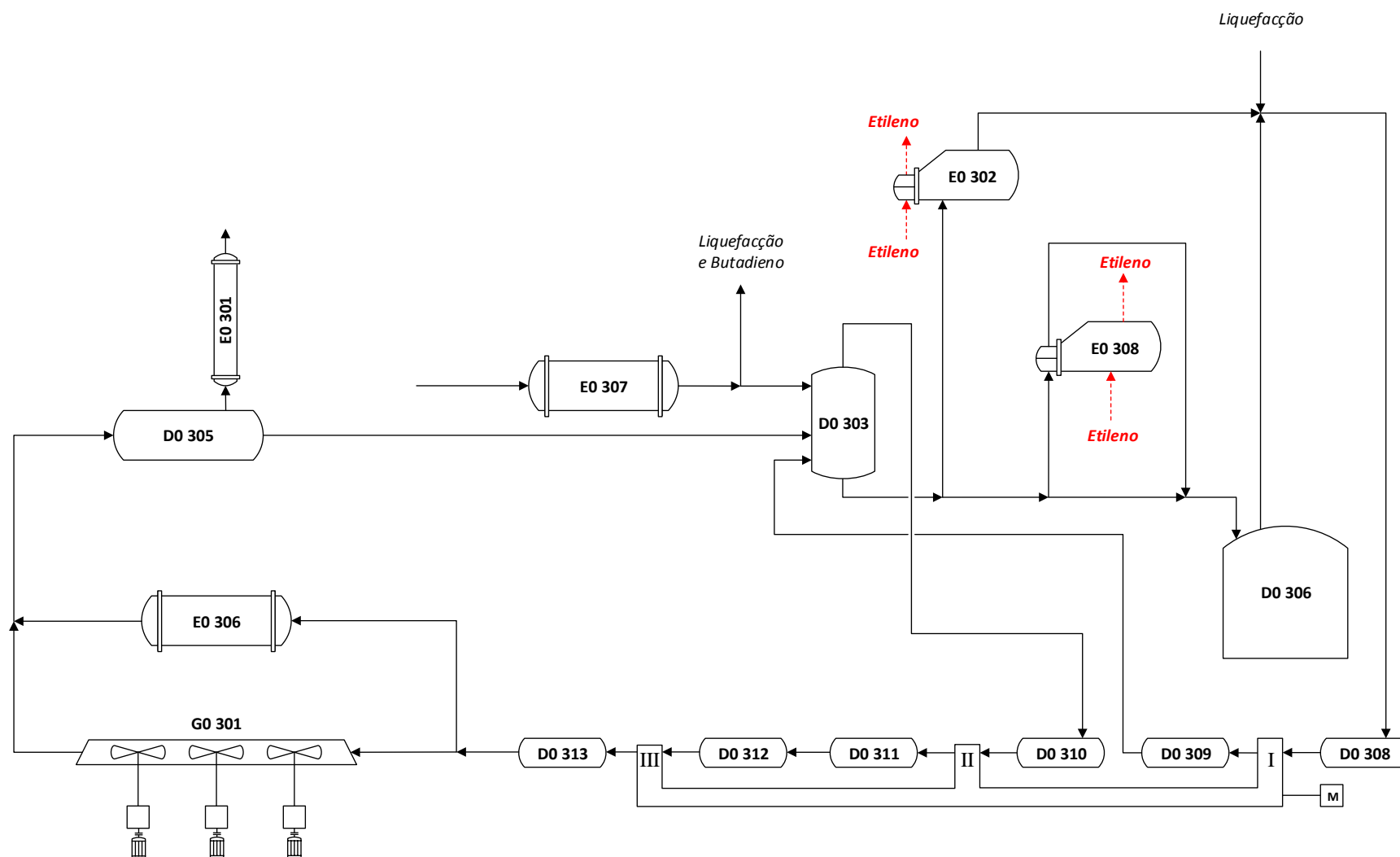


Figura 2.4 – Esquema de armazenamento do propileno no terminal portuário.

No caso das aspirações nesses andares serem inferiores ao *set-point* estabelecido, estas válvulas começam a abrir e aumentar a pressão de aspiração, com a pressão de compressão do compressor.

A corrente que vem da compressão do compressor precisa de ser arrefecida. Pode-se fazer isso de duas maneiras: ou através da permuta de calor, no aero-arrefecedor, ou arrefecendo e condensando a corrente num permutador tubular com água salgada, que tal com o E0 307, apenas se encontra em serviço nos meses de maior calor. Existe também um *by-pass* ao aero-arrefecedor, que serve como proteção do compressor. Depois do arrefecimento a temperatura da corrente de propileno é de cerca de 30 °C e está a uma pressão de 12 barg.

Por fim, esta corrente entra no *drum* D0 305, completando-se o reciclo.

Existe também um permutador pequeno na parte superior do *drum* D0 305, o E0 301, que utiliza o propileno à saída desse mesmo *drum*, como líquido refrigerante. Este permutador tubular tem a finalidade de separar os não condensáveis do propileno, como por exemplo o azoto, que aparece no sistema devido à existência de bolsas, desse mesmo gás, que permaneceram após a manutenção dos equipamentos. Podemos ver o armazenamento do propileno através da figura 2.4.

2.3 Armazenamento do Etileno

O armazenamento do etileno proveniente do *steam cracker* tem duas etapas: a liquefacção do etileno e o armazenamento do mesmo.

O etileno chega ao terminal nas condições referidas anteriormente, a um caudal que em termos de *design* é de cerca de 32 t/h, ou seja, 16 t/h por liquefacção. Este passa por dois permutadores tubulares, arrefecidos com propileno líquido. Cada liquefacção possui dois permutadores.

Antes de entrar na liquefacção, ocorre a mistura do etileno proveniente do *cracker*, com uma corrente de reciclo que provem dos compressores de etileno, que pode ter um caudal de cerca de 8 t/h.

Os dois permutadores garantem dois níveis de frio, o primeiro arrefece o etileno a cerca de -20 °C e o segundo subarrefece a cerca de -40 °C. Em seguida, o etileno entra em contacto com a corrente que vem do *kettler* E0 302 e segue para o permutador de placas E0 204. Este *kettler* é arrefecido com propileno líquido e serve para se evitar a utilização de outro compressor, diminuindo os custos energéticos. O E0 302 é o permutador que condensa e subarrefece o *boil off* produzido no tanque, quando não ocorre recepção de etileno no terminal, figura 2.6.

O etileno à saída do permutador de placas vem a cerca de -48 °C, devido à permuta de calor com o etileno gasoso recirculado, que vem do tanque de armazenagem e do *flash drum*, provocando um subarrefecimento. Em seguida divide-se essa corrente em duas, uma para o E0 308 e outra para o *flash drum*. O E0 308 é um *kettler* que utiliza o etileno para subarrefece o propileno, antes de este entrar no tanque de armazenamento de propileno, que foi referido anteriormente no texto.

Na corrente que segue para o *flash drum*, existe uma válvula de controlo associada ao nível de líquido no *drum* D0 201, onde ocorre uma expansão, antes do etileno entrar nesse mesmo *drum*. Neste *flash drum*, ocorre então, a grande expansão que faz com que o etileno fique a cerca de -80 °C. Isto acontece, porque o D0 201 encontra-se a cerca de 2,5 barg. Posteriormente, o etileno é enviado para o seu tanque de armazenamento, sendo mantido a cerca de 60 mbarg.

O *boil-off* do tanque de armazenamento, produzido pela vaporização do etileno dentro do tanque, é aspirado para os compressores alternativos de três andares.

A corrente gasosa proveniente do E0 308, é misturada com a corrente gasosa que vem do *flash drum*, sendo a soma dessas duas correntes, alimentada ao permutador de placas, E0 204. O *boil-off* do tanque de armazenamento também passa pelo mesmo permutador de placas, constituindo estas correntes, as correntes de etileno gasoso de reciclo referidas anteriormente, que vão permutar com a corrente líquida de etileno proveniente da liquefacção.

No compressor existem *drums* de anti-pulsação, antes e depois, dos andares de compressão. Isto para evitar uma alimentação muito brusca, ou seja, para se evitar fenómenos de pulsação e também, para proteger o próprio compressor, de eventuais detritos que venham na corrente. Os *drums* de aspiração encontram-se na parte superior dos andares e os de compressão, estão na parte inferior desses mesmos andares.

A corrente que vem do *boil-off* do tanque de armazenamento, é aspirada para o *drum* de aspiração D0 208 e entra no primeiro andar do compressor, a cerca de 40 mbarg. Em seguida é comprimida para o *drum* D0 209 e depois é misturada com a corrente que vem do E0 308 e do *flash drum*, no *drum* de aspiração D0 210. De seguida o etileno é aspirado para o segundo andar do compressor, a cerca de 2,2 barg e é comprimido para o *drum* D0 211. Devido à temperatura de compressão ser de cerca de 95 °C, a corrente de etileno passa por um permutador tubular refrigerado com água, saindo a cerca de 45 °C e sendo depois, aspirada para o terceiro andar do compressor, a cerca de 11 barg, através do *drum* D0 212. O terceiro andar do compressor comprime o etileno até cerca de 17 barg, para o *drum* D0 213, ficando este com cerca de 110 °C, sendo necessário a utilização do permutador tubular E0 206, para refrigerar o etileno com água até uma temperatura de cerca de 30 °C. Existem dois *by-passes* da corrente de saída do permutador E0 206, um para o primeiro andar de aspiração e um para o segundo andar de aspiração, ou seja, para o D0 208 e para o D0 210, respectivamente. Isto é usado para evitar que a aspiração dos compressores seja muito baixa, evitando fenómenos de cavitação ou de *surge*⁵.

À saída do permutador E0 206 existe uma divisão da corrente. Pode-se alimentar o etileno que vem dos compressores, antes da liquefacção ou então depois da liquefacção, através do *kettler* E0 302. O *kettler* é utilizado para se evitar o arranque de outro compressor, diminuindo os custos eléctricos. Este refrigera o etileno através de uma corrente de propileno líquido, proveniente da recepção de propileno.

Caso as liquefacções estejam a trabalhar, a utilização do *kettler* E0 302 é reduzida, mas no caso em que estas estarem paradas, o *kettler* está dimensionado para refrigerar as pequenas quantidades de etileno que vaporizam quando o sistema de armazenamento não está a receber etileno do *steam cracker*. Podemos ver o armazenamento do etileno através da figura 2.5.

⁵ Fenómeno que ocorre quando as pressões internas do compressor alteram fortemente, provocando elevadas vibrações no compressor e temperaturas de sucção elevadas.

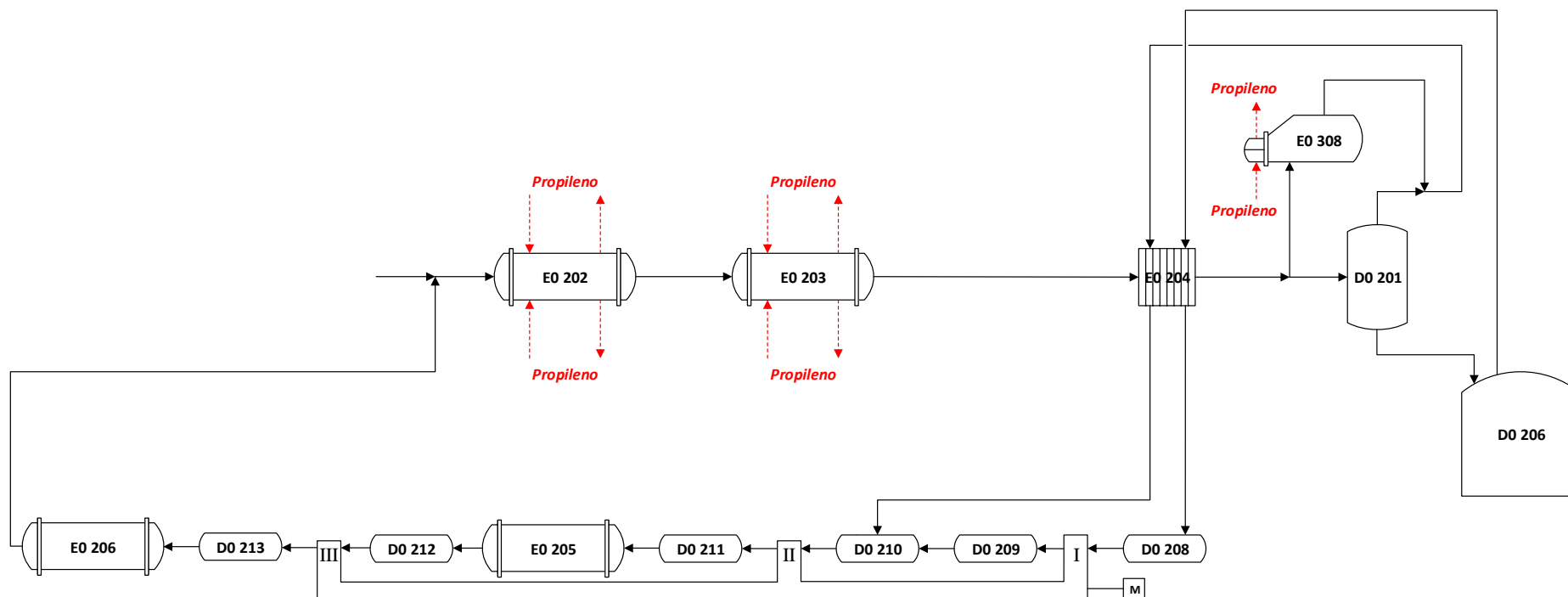


Figura 2.5 – Esquema de armazenamento do etileno no terminal portuário.

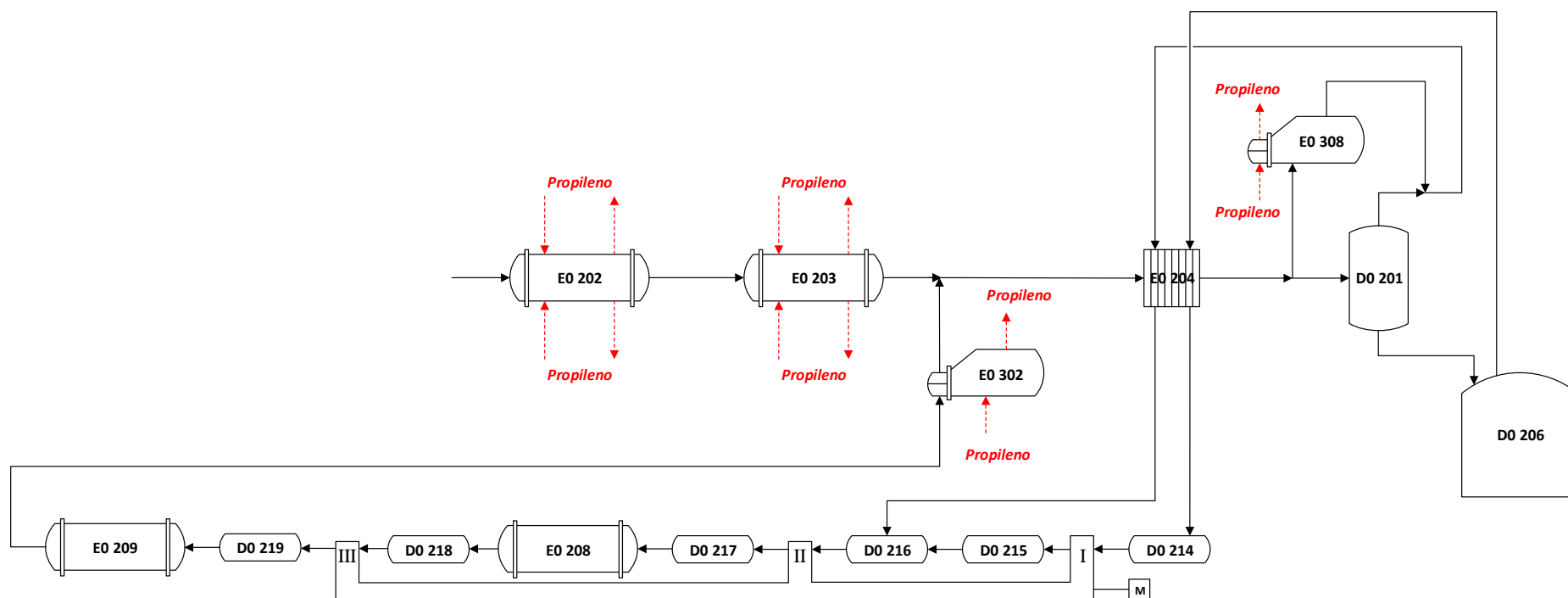


Figura 2.6 – Esquema de armazenamento do etileno no terminal portuário, quando as liquefações estão paradas.

2.3.1 Liquefacções

As duas liquefacções que o armazenamento de etileno tem, são semelhantes ao ciclo de refrigeração do butadieno, ou seja, ambas são um ciclo fechado de refrigeração e têm um compressor, que no caso das liquefacções é um compressor centrífugo. Têm também, dois permutadores para arrefecer o etileno, um aero-arrefecedor e dois *drums* acumuladores.

O propileno é introduzido no ciclo de refrigeração fechado pelo *drum* intermédio D0 203, que se encontra a uma pressão de cerca de 7 barg.

Depois é alimentado ao primeiro permutador tubular, o E0 202, passando antes por uma válvula de controlo, que expande o propileno até cerca de -11 °C, estando esta associada ao nível desse mesmo permutador. Em seguida o propileno passa por outra válvula de controlo que o expande, até cerca de -41 °C, encontrando-se esta, associada ao nível do permutador tubular E0 203, entrando depois nesse mesmo permutador. Os permutadores E0 202 e E0 203 estão a 2,5 barg e 250 mbarg de pressão, respectivamente.

O compressor centrífugo é composto por uma caixa multiplicadora e o compressor. O compressor tem três andares e internamente tem 6 rotores ou câmaras. O primeiro andar engloba a primeira e segunda câmara, o segundo engloba a terceira e quarta câmaras e o terceiro, engloba a quinta e sexta câmaras, correspondendo esta última, à compressão do compressor.

A vaporização que o etileno provoca no propileno, no permutador E0 203, é aspirada para o primeiro andar do compressor, à pressão de 250 mbarg, a vaporização do propileno no permutador E0 202, é aspirada para o segundo andar do compressor, à pressão de 2,5 barg e a aspiração do terceiro andar do compressor, é feita do *drum* intermédio D0 203, a uma pressão de cerca de 7 barg.

A compressão do compressor é feita a cerca de 16 barg e com temperaturas a rondar os 90 °C. Devido a isso, é necessário arrefecer e condensar essa corrente com a utilização de um aero-arrefecedor, sabendo que a temperatura após esse arrefecimento ronda os 40 °C. Em seguida o propileno segue para o *drum* D0 202, que se encontra à pressão de compressão, ou seja, cerca de 16 barg. Por fim o ciclo fecha-se passando o propileno do *drum* D0 202, para o *drum* intermédio D0 203, faltando referir que ocorre uma expansão entre estes, devido a uma válvula de controlo que se encontra associada ao nível de líquido no *drum* intermédio D0 203. O esquema das liquefacções encontra-se na figura 2.7.

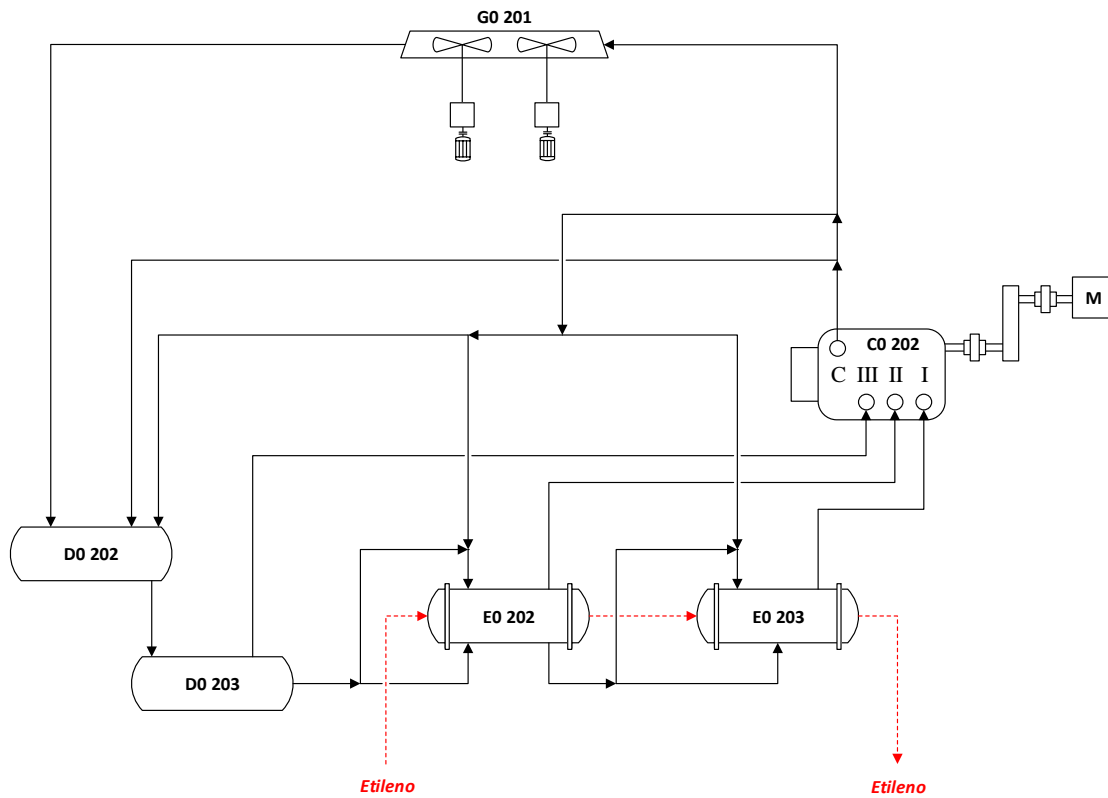


Figura 2.7 – Esquema das liquefacções do etileno.

O propileno é o produto utilizado como agente de refrigeração no caso do etileno e do butadieno, porque é produzido em grande quantidade no *steam cracker* e por razões económicas, pois não compensaria comprar um outro agente de refrigeração.

[Esta Página foi Propositadamente deixada em Branco]

Neste capítulo é feita a apresentação dos tópicos referentes à refrigeração.

Os tópicos englobam: uma pequena descrição da história da refrigeração, focando os principais acontecimentos, a explicação dos conceitos termodinâmicos necessários para a compreensão dos temas abordados no presente trabalho, a definição de parâmetros a serem calculados, a descrição de diagramas a serem elaborados e a caracterização dos tipos de refrigeração.

A refrigeração é um processo de remoção de calor da matéria, podendo esta ser sólida, líquida ou gasosa. Ao ocorrer essa remoção, a matéria é arrefecida, ou seja, ocorre o abaixamento da temperatura da mesma. Existem várias maneiras de se baixar a temperatura, algumas das quais têm apenas interesses históricos.

Em métodos mais antigos, o abaixamento da temperatura era obtido através da rápida expansão de gases, sob pressões reduzidas. O arrefecimento era obtido através da compressão do gás, da remoção do calor produzido por essa compressão e a expansão do mesmo.

No processo de refrigeração, o calor é transferido de um nível de temperatura baixo para um nível alto, exercendo trabalho no sistema. Em alguns sistemas a transferência de calor é usada para fornecer a energia ao ciclo de refrigeração. Todos os sistemas de refrigeração são “bombeamentos de calor”, ou seja, transferem a energia de um potencial baixo para um alto [51].

Existem várias formas de se obter a refrigeração dos produtos, sendo os mais importantes: os ciclos de refrigeração mecânica por compressão de vapor, os ciclos de absorção e de ejeção de vapor, os sistemas de expansão de ar ou de gás e o efeito termoelétrico.

O abaixamento de temperatura pode também ser obtido pela adição de certos sais, como o nitrato de sódio, o tiosulfato de sódio ou o sulfito de sódio, à água. O mesmo efeito pode ser obtido, mas com menor durabilidade, dissolvendo sal de cozinha ou cloreto de cálcio em água.

Como é sabido, os métodos de refrigeração dividem-se em: refrigeração natural e refrigeração mecânica. Na refrigeração natural, o gelo é um exemplo de refrigerante natural que tem vindo a ser utilizado desde a antiguidade até aos dias de hoje. Este tipo de refrigeração tem aplicações na área dos ar-condicionados (AVAC), onde se dá a passagem forçada do ar pelos blocos de gelo, transferindo-se o calor do ar para o gelo.

Na refrigeração mecânica utilizam-se como fluídos refrigerantes, substâncias capazes de transferirem calor, que é absorvido a baixas temperaturas e pressões para um agente de condensação. Na zona de transferência o refrigerante tem maior temperatura e pressão. E através de expansões (efeito *Joule-Thomson*), compressões e arrefecimentos com ar ou água, o refrigerante remove calor do produto a refrigerar e transfere-o para o meio de arrefecimento [52].

3.1 História da Refrigeração

Durante séculos foi do conhecimento geral que a evaporação de água produz um efeito refrigerante. No início as pessoas não compreendiam este fenómeno, mas sabiam que ao molharem uma região do seu corpo, esta arrefecia ao secar em contacto com o ar. Em meados do século II, a evaporação era usada no Egipto para o arrefecimento de jarros com água e na Índia antiga para fazer gelo [53].

As primeiras tentativas de se obter refrigeração mecânica deram-se através da aplicação da evaporação de água. Em 1755, o médico escocês *William Cullen*, obteve temperaturas suficientemente baixas para a produção de gelo. Ele conseguiu este feito através da redução da pressão da água, em contacto com éter, num recipiente fechado, com uma bomba de ar. A pressões muito baixas, o líquido vaporiza a baixas temperaturas. O calor necessário para ocorrer a mudança de fase de uma parte da água, foi obtido da restante água, tendo esta última sido transformada em gelo [54]. Este processo envolve dois conceitos termodinâmicos importantes: a pressão de vapor e o calor latente, ou seja, um líquido está em equilíbrio térmico com o seu próprio vapor a uma pressão denominada pressão de vapor, que depende apenas da temperatura. O segundo conceito refere que a evaporação do líquido requer energia, sendo esta definida como calor latente de evaporação.

Se o calor latente for extraído do líquido, o líquido arrefece. A temperatura do éter permanecerá constante, enquanto a bomba mantiver uma pressão igual à pressão de vapor, à temperatura desejada. Para isso é necessária a remoção do vapor formado devido à vaporização. Se for desejada uma temperatura mais baixa, então temos de ter uma menor pressão de saturação a ser fornecida pela bomba. O componente do sistema de refrigeração onde se verifica este fenómeno é denominado de evaporador [55].

Para que o arrefecimento seja feito de forma contínua, o vapor deve ser condensado, passando do estado gasoso para o estado líquido. O processo de condensação exige a rejeição de calor para o exterior. O vapor pode ser condensado à temperatura ambiente, desde que se aumente a sua pressão.

O processo de condensação foi desenvolvido na segunda metade do século XVIII. Em 1780, *U. F. Clouet* e *G. Monge* condensaram SO_2 e em 1787 *Van Marum* e *Van Troostwijk* condensaram NH_3 . Para que o processo de condensação se dê a uma temperatura superior à ambiente, é necessário um compressor, para elevar a pressão do vapor [54].

Oliver Evans descreveu um ciclo de refrigeração usando éter como fluido frigorigénio, em 1805, no livro que publicou, intitulado *The Abortion of a Young Steam Engineer's Guide*.

Em 1834, o americano *Jacob Perkins*, inspirado pelo livro de *Oliver Evans*, construiu e patenteou a primeira máquina de compressão de vapor, que era constituída por um sistema com um compressor, um condensador, um evaporador e uma válvula entre o condensador e o evaporador [56]. A refrigeração era obtida através da evaporação a pressão reduzida do fluido volátil obtido da destilação destrutiva da borracha natural, produzindo uma pequena quantidade de gelo.

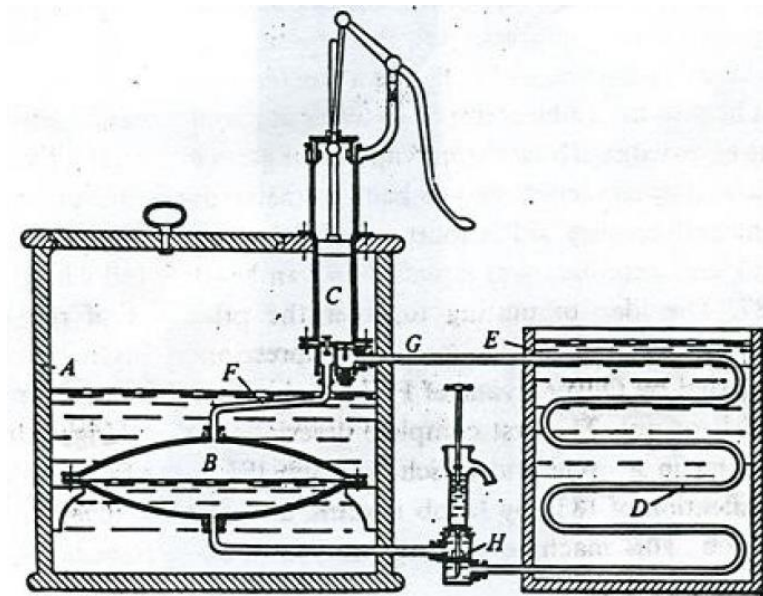


Figura 3.1 – Máquina de compressão de vapor de Jacob Perkins [55].

Após 1850 e durante um período de trinta anos, ocorreu um grande crescimento demográfico, incentivando a grandes progressos na área da refrigeração. Descobriram-se novas substâncias, como a amônia e o dióxido de carbono, que eram mais adequadas que a água ou o éter. Estas novas substâncias ficaram disponíveis graças aos estudos feitos por *Faraday*, *Thilorier*, entre outros, que demonstraram que estas podiam ser liquefeitas. Os conceitos teóricos para a refrigeração mecânica foram fornecidos por *Rumford* e *Davy*, que estudaram a natureza do calor, e por *Kelvin*, *Joule* e *Rankine*, que continuaram os estudos de *Sadi Carnot* que levaram à criação de uma nova área da química, a termodinâmica [57].

As máquinas frigoríficas apareceram entre 1850 e 1880 e eram classificadas pelo refrigerante utilizado. As que utilizavam ar como refrigerante eram chamadas de compressoras de ar, ou máquinas de ar frio e tiveram um papel importante na história da refrigeração. O americano, *John Gorrie*, desenvolveu a primeira máquina comercial de ar frio, que foi patenteada em 1850 [58]. Este tipo de máquinas podia ser dividido em dois tipos: as de ciclo fechado e as de ciclo aberto. As de ciclo fechado tiveram vários inventores, nomeadamente, *Franz Windhausen*, que patenteou a sua máquina de ar frio em 1870, na América, *Paul Giffard*, em França, no ano de 1873 e *Joseph J. Coleman* e *James Bell*, em Inglaterra, no ano de 1877. Este tipo de máquinas frigoríficas teve a sua primeira aparição comercial na Europa pela mão de *Alexander C. Kirk*, no ano de 1862 [59].

Em 1860, o engenheiro francês, *Ferdinand P. Carre*, inventou um aparelho de absorção intermitente de amónia de *crude*⁶, baseado na afinidade química entre a amónia e a água, que era capaz de produzir uma pequena quantidade de gelo. O aparelho tinha uma bomba manual e era capaz de produzir gelo em apenas 5 minutos [54].

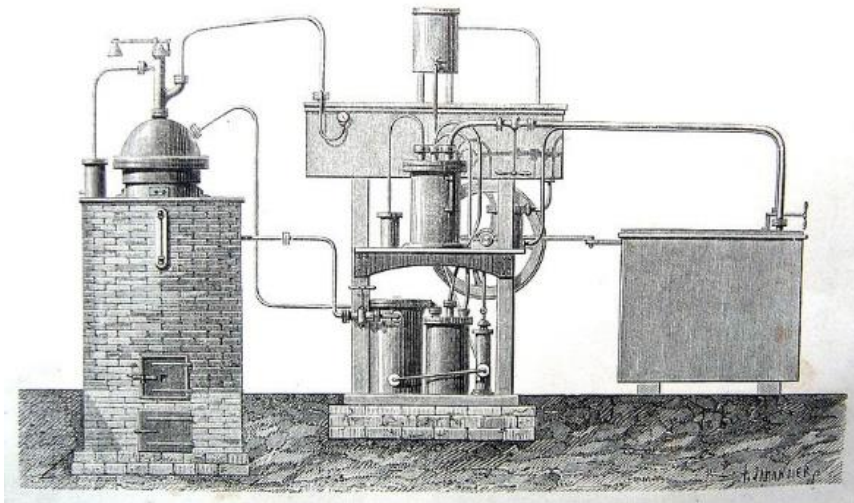


Figura 3.2 – Máquina de produção de gelo de *Ferdinand P. Carre* [60].

Uma das primeiras máquinas de compressão de vapor, com uma utilização industrial, foi inventada pelo professor americano *Alexander C. Twining*, em 1853. Esta foi utilizada numa fábrica de produção de gelo, com uma capacidade de produção, de uma tonelada de gelo por dia [61].

Como já foi referido, a partir do ano de 1850, ocorreu um grande progresso ao nível da refrigeração e podemos destacar inventores como: *Ferdinand P. Carre*, que inventou também, um sistema de compressão de éter, *Charles Tellier*, que construiu uma fábrica refrigeração de produtos, utilizando como refrigerante, o éter metílico. Bem como o alemão, *Carl Linde*, que financiado por empresas cervejeiras construiu uma unidade industrial de refrigeração com éter dimetílico, em 1874. Pouco antes disso, *Linde* tinha preparado o caminho para grandes melhorias nos equipamentos de refrigeração, demonstrando como a sua eficiência podia ser calculada e aumentada [54].

⁶ É uma solução aquosa com 28,5 % de amónia, que é obtida através da destilação destrutiva de ossos ou chifres de veados vermelhos.

Muitos dos inventores de máquinas de compressão de vapor fizeram experiências com a amônia como fluido frigorígeno. Esta veio a tornar-se no fluido refrigerante de eleição durante muitos anos. *Linde* teve grande influência sobre essa escolha, pois foi ele que criou a primeira unidade industrial de refrigeração com um sistema de compressão com amônia. O modelo utilizado pelo engenheiro alemão tornou-se muito popular e foi considerado excelente nos seus detalhes mecânicos [62].

A utilização de sistemas com amônia foi um passo significativo, pois este tipo de sistemas tinha uma vantagem termodinâmica, que fazia com que, as pressões exigidas fossem mais fáceis de produzir. Para além disso, as máquinas utilizadas eram mais pequenas.

Em 1875, na universidade de Genebra, *R. P. Pictet* produziu a primeira máquina de compressão, usando ácido sulfúrico como refrigerante e em 1866, o americano, *T. S. C. Lowe*, construiu a primeira máquina de compressão usando dióxido de carbono como refrigerante. Este último tipo de refrigeração teve grande importância, devido a questões de segurança relativas ao tipo de gás que era usado, mas apenas começou a ser verdadeiramente utilizada a partir de 1890 [62].

Entre 1880 e 1890, as instalações de compressão de amoníaco tornam-se muito comuns. A partir de 1890, a refrigeração artificial teve de se tornar prática e económica para a indústria de refrigeração de alimentos. Houve um progresso técnico constante no campo da refrigeração. As mudanças revolucionárias não eram uma opção, no entanto, muitas melhorias foram feitas, em vários países ao nível da concepção e da construção de unidades de refrigeração, bem como nos seus componentes essenciais até aos dias de hoje [52] [63].

3.2 Conceitos Termodinâmicos Base

Os princípios base de funcionamento dos processos de refrigeração são as Leis da Termodinâmica, ou seja, a lei zero, a primeira e a segunda lei. Em seguida serão abordados esses mesmos princípios.

3.2.1 Equilíbrio Térmico, Lei Zero da Termodinâmica e Equilíbrio Termodinâmico

Empiricamente sabe-se que dois corpos com a mesma massa, mas com diferentes temperaturas, T_1 e T_2 , quando entram em contacto, a temperatura dos corpos vai alterar-se, diminuindo a temperatura do corpo mais quente e aumentando a temperatura do mais frio. O equilíbrio térmico atinge-se quando a temperatura final dos corpos é uma temperatura intermédia entre as temperaturas iniciais. Em termos matemáticos podemos formular a seguinte equação que traduz o que foi enunciado neste parágrafo.

$$\Delta T_{C_1} = -\Delta T_{C_2} \quad (Eq. 3.1)$$

onde os índices C_1 e C_2 representam os dois corpos.

A lei zero da termodinâmica diz que dois sistemas em equilíbrio térmico com um terceiro, estão em equilíbrio térmico entre si. Pode haver equilíbrio térmico sem existir equilíbrio termodinâmico. Para haver equilíbrio termodinâmico têm de existir as seguintes condições:

- Equilíbrio mecânico (forças e movimento nulas);
- Equilíbrio químico;
- Não existir troca de materiais.

Quando são misturadas diferentes massas, a temperatura vai variar inversamente com a massa, ou seja, a menor massa varia mais de temperatura, de forma que os produtos ($m \cdot \Delta T$) permanecem com a mesma quantidade.

$$m_{c_1} \cdot \Delta T_{c_1} = -m_{c_2} \cdot \Delta T_{c_2} \quad (Eq. 3.2)$$

A energia térmica absorvida pelo corpo depende das características dos materiais desse mesmo corpo. Pode definir-se a energia em forma de calor necessária para variar a temperatura de um corpo através da seguinte equação.

$$Q = m \cdot c_p \cdot \Delta T \quad (Eq. 3.3)$$

em que c_p é uma constante de proporcionalidade definida como calor específico.

Podemos então considerar que um corpo tem uma capacidade calorífica (C).

$$Q = C \cdot \Delta T \quad (Eq. 3.4)$$

em que $C = m \cdot c_p$.

Devido ao calor específico variar com a temperatura, para se calcular o Q , é necessário ter em conta se o ΔT ($\Delta T = T_f - T_i$) é muito grande e se produz uma variação significativa no calor. Se o calor específico variar muito calcula-se o Q da seguinte forma:

$$Q = m \cdot \int_{T_i}^{T_f} c_p(T) dT \quad (Eq. 3.5)$$

Podemos aproximar a equação 3.5, em casos em que o calor específico não tenha perdas consideráveis na generalidade, à seguinte equação:

$$Q = m \cdot \overline{c_p} \cdot (T_f - T_i) \quad (Eq. 3.6)$$

onde $\overline{c_p}$ é o calor específico médio entre as temperaturas T_i e T_f .

No entanto a equação 3.3 só é válida enquanto a substância não mudar de fase, porque nessa situação o Q é positivo e o ΔT é nulo.

O calor necessário para ocorrer a transição de fase depende da quantidade de massa envolvida e o parâmetro, que define essa escala, é o calor latente.

$$Q = L \cdot m \quad (\text{Eq. 3.7})$$

Em refrigeração, o L é denominado por calor de fusão, L_F , ou por calor de evaporação, L_V .

3.2.2 Gás Ideal, Trabalho, Primeira Lei da Termodinâmica e Entalpia

Habitualmente utiliza-se o conceito de gás ideal para representar diversos conceitos da termodinâmica. Um gás ideal é um gás hipotético em que as distâncias entre moléculas são muito maiores do que as dimensões das mesmas, não existe interacção entre as moléculas (excepto durante colisões), bem como a ausência de choques elásticos entre moléculas e entre estas e as paredes do recipiente. Admite-se que as moléculas movem-se aleatoriamente, com a mesma probabilidade em qualquer direcção. As suas características macroscópicas, tais como, o volume, a pressão e a temperatura obedecem à equação de estado dos gases ideais:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad (\text{Eq. 3.8})$$

em que n representa o número de moles da substância e R é a constante universal dos gases.

Sabe-se que um gás real tem um comportamento próximo de um gás ideal, quanto menor for a pressão a que está sujeito e quanto mais afastado se encontrar, da temperatura de liquefacção.

A equação de estado de um gás ideal pode ser obtida combinando as leis de *Boyle* e de *Charles*.

Segundo *Boyle*: “o volume de uma quantidade de gás, a temperatura constante, varia inversamente com a pressão” [64].

$$V = \frac{\text{const.}}{P} \quad (\text{Eq. 3.9})$$

Segundo *Charles*: “a pressão constante, o volume de um gás, é directamente proporcional à temperatura absoluta” [64].

$$\frac{V(T)}{V(T_0)} = \frac{V}{V_0} = \frac{T}{T_0} \quad (\text{Eq. 3.10})$$

A equação de estado do gás ideal só é aplicada num processo reversível, onde a equação é verificada em cada um dos pontos (que estão bem definidos) por onde passa, o estado do sistema no processo. Para realizar processos reversíveis existem duas condições a verificar:

- O processo realiza-se muito lentamente;
- O atrito é desprezável.

Um processo irreversível pode ter os mesmos pontos limites, que um processo reversível, embora existam alguns estados intermédios, que não têm os valores de pressão ou de temperatura bem definidos, onde a equação de estado não é verificada.

O trabalho é definido pela equação 3.11 e determina a energia transformada, o qual corresponde a energia transferida na variação de volume de um gás.

$$W = \int_{V_i}^{V_f} P(V, T) dV \quad (Eq. 3.11)$$

Se não houver forças de atrito, todo o trabalho é realizado sobre a vizinhança, então é um processo reversível em que é possível encontrar uma expressão simples para o trabalho realizado em função das variáveis de estado de gás (V, T).

O trabalho realizado num processo reversível é dado pela área sob a curva de um diagrama de pressão vs. volume, figura 3.3, em que este vai depender do caminho e do sentido escolhido. Os caminhos A, B e C vão ter trabalhos diferentes e no caso em que o ciclo se faz no sentido horário, temos um trabalho positivo, e no sentido anti-horário, um trabalho negativo⁷.

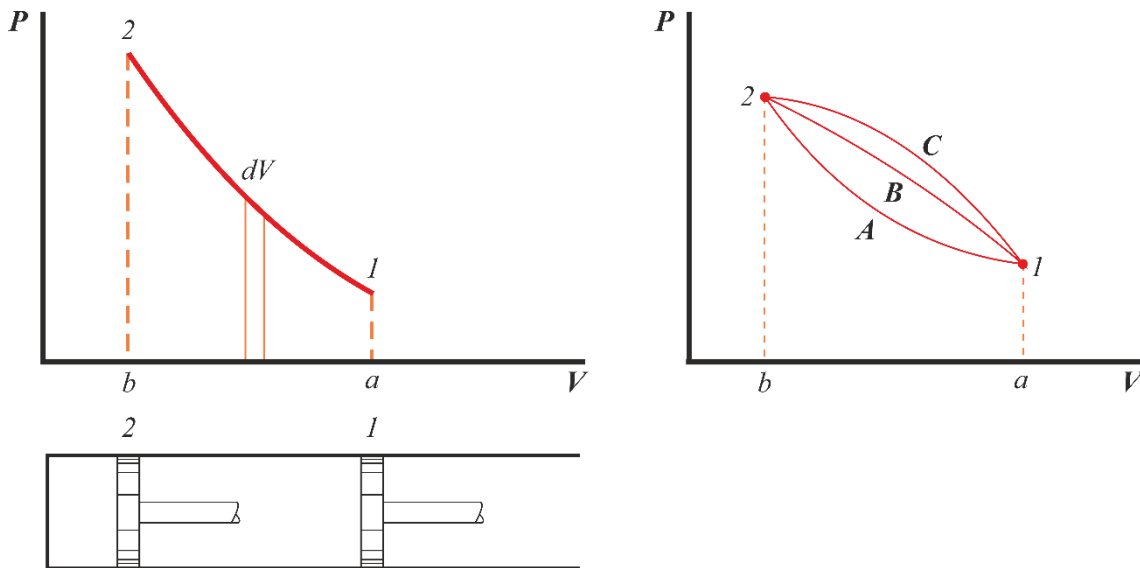


Figura 3.3 – Representação de um diagrama P-V e de ciclos de trabalho [65].

Se o sistema realizar trabalho sobre o exterior, então: $dV > 0 \rightarrow W > 0$, e se o exterior realizar trabalho sobre o sistema, então: $dV < 0 \rightarrow W < 0$.

⁷ Por definição o que entra num sistema fechado é negativo e o que sai é positivo.

Podemos ter um trabalho dissipativo que é caracterizado pelo facto de ser irreversível, ou seja, não é possível encontrar uma expressão para este trabalho em função das variáveis de estado do sistema. Ou então, podemos ter um trabalho realizado numa transformação cíclica. Este tipo de trabalho, figura 3.4, é realizado pelo sistema num processo com um percurso que retorna sempre ao estado inicial, que irá corresponder a uma área limitada por uma curva fechada.

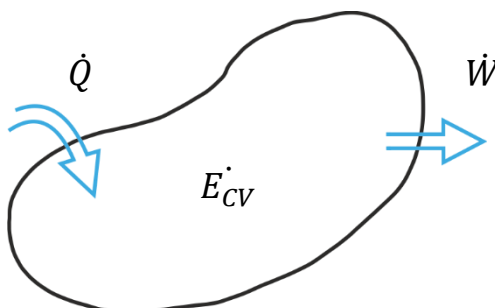


Figura 3.4 – Representação de um processo cíclico realizando trabalho [65].

A primeira lei da termodinâmica é relativa à conservação de energia e postula o seguinte: “a variação da energia interna de um sistema termodinâmico fechado é igual à soma da energia térmica fornecida ao sistema e o trabalho realizado no sistema”. Este postulado pode ser representado matematicamente pela equação 3.12 e verifica-se uma mudança numa propriedade intrínseca do sistema, sendo esta chamada de energia interna. Esta propriedade é representada por U ⁸.

$$U_2 - U_1 = -W_{2 \rightarrow 1} + Q_{2 \rightarrow 1} \quad (Eq. 3.12)$$

$$dU = dQ - dW \quad (Eq. 3.13)$$

$$dU = CdT - PdV \quad (Eq. 3.14)$$

Na teoria cinética dos gases verifica-se que a energia interna de um gás ideal é explicada em função da sua temperatura.

⁸ Em termodinâmica a equação de energia estabelecida para um sistema obedece à lei de conservação de energia, ou seja, a energia total de um sistema é igual à soma de várias formas de energia. Na maior parte dos sistemas fechados as energias mais importantes são: a energia interna, a energia cinética e a energia potencial. Ao ser aplicada esta lei de conservação, assume-se que os efeitos mecânicos quânticos, que iriam alterar a energia associada a uma alteração na massa, são nulos e que a relatividade também o é, pois é assumida que a velocidade é muito baixa, comparada com a velocidade da luz [65].

Com base nisto podemos desprezar as energias: cinética e potencial, pois não existe variação da massa do sistema, da velocidade ou da força gravitacional, sendo que a energia interna é dada por uma transferência de energia da massa, ou para a massa. Esta transferência ocorre na forma de trabalho e de transferência de calor.

$$U(T) = n \cdot C_v \cdot T + U_0 \quad (Eq. 3.15)$$

A entalpia pode ser denominada por “conteúdo térmico”, apesar de existirem situações em que esta denominação não está correcta. Em cerca de 99 % das situações encontradas em refrigeração, este termo é adequado e podemos definir a entalpia da seguinte forma:

$$H = U + P \cdot V \quad (Eq. 3.16)$$

Esta propriedade é uma das propriedades mais importantes em sistemas de refrigeração, na medida em que, os sistemas de refrigeração são compostos por elementos que realizam processos isobáricos reversíveis e sabe-se, que uma das características da entalpia, é que neste tipo de processos, a variação da mesma é igual à quantidade de calor que é transferida.

Num processo reversível sem atrito infinitesimal, temos:

$$dH = dU + d(P \cdot V) \quad (Eq. 3.17)$$

$$dH = dU + V \cdot dP + P \cdot dV \quad (Eq. 3.18)$$

e sendo esse processo isobárico e considerando a definição de energia interna, temos:

$$dH = dU + P \cdot dV = dQ \quad (Eq. 3.19)$$

Um processo que tenha a entalpia constante é chamado de processo isentálpico.

3.2.3 Entropia e Segunda Lei da Termodinâmica

A segunda lei da termodinâmica estabelece o conceito de entropia, S , como sendo uma função de estado e postula o seguinte: “a entropia total de qualquer sistema isolado termodinamicamente tende a aumentar com o tempo, até atingir um valor máximo”.

Este postulado indica duas importantes consequências, que foram enunciadas por *Clausius* e por *Kelvin* e *Planck*. Segundo *Clausius*: “É impossível construir um dispositivo que opere, segundo um ciclo, e que não produza outros efeitos, além da transferência de calor de um corpo frio para um corpo quente” [64], ou seja, o calor não passa espontaneamente de um corpo frio para um quente. E segundo *Kelvin-Planck*: “É impossível construir um dispositivo que opere num ciclo termodinâmico e que não produza outros efeitos, além de remover calor de um reservatório térmico e produzir, uma quantidade equivalente de trabalho” [64].

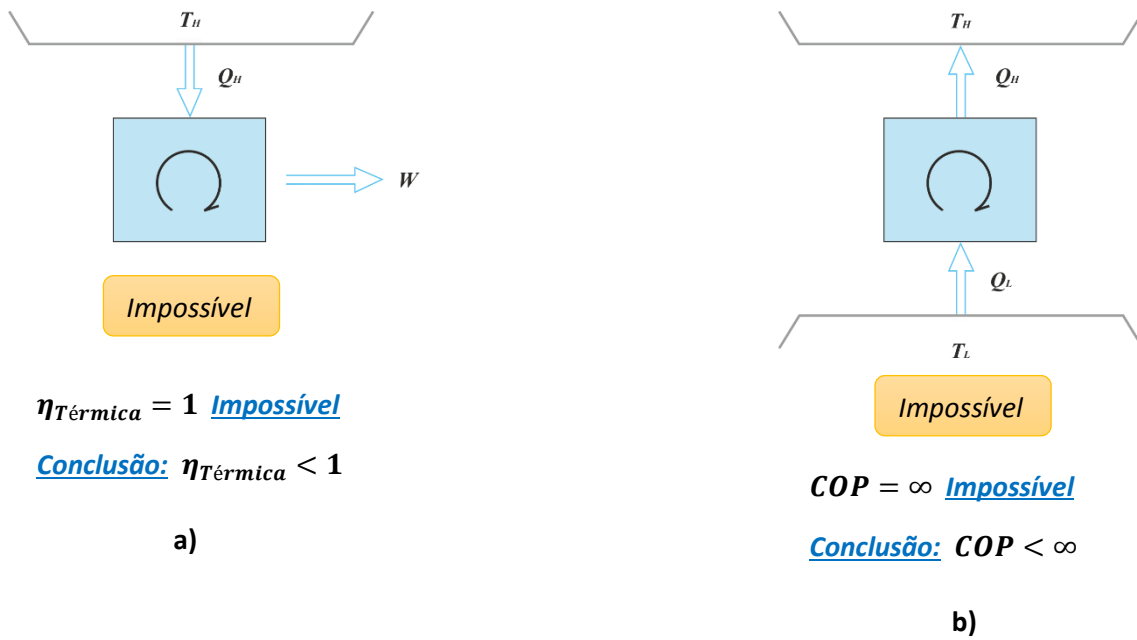


Figura 3.5 – Diagrama dos postulados de: a) Kelvin-Planck e b) Clausius [65].

Através da figura 3.5, podemos dizer que é impossível construir uma máquina frigorífica sem a entrada de trabalho no sistema e também, que é impossível construir uma máquina térmica que opere, numa transformação circular, recebendo uma determinada quantidade de calor de um corpo a alta temperatura e convertendo esse calor numa quantidade igual de trabalho. Esse trabalho pode ser produzido se tivermos dois níveis de temperatura, ou seja, através de uma transferência de calor, mas esse calor transferido será repartido entre o trabalho produzido e o calor recebido pelo nível de temperatura mais baixa. Posto isto, conclui-se que a eficiência de uma máquina térmica tem de ser inferior a 100 % e que o COP tem de ter um valor inferior a infinito.

Quando uma pequena quantidade de calor é adicionada a uma substância, a uma temperatura T , a entropia dessa substância muda, pois:

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad (\text{Eq. 3.20})$$

Quando o calor é removido, a entropia diminui:

$$dQ = T \cdot (S_1 - S_2) \quad (\text{Eq. 3.21})$$

Um processo que tenha a entropia constante é chamado de processo isentrópico, e no caso de termos uma transformação adiabática reversível, ou seja, com dQ nulo, temos uma transformação isentrópica.

3.3 Máquina Térmica, Máquina Frigorífica, Eficiência e Coeficientes de Performance

Uma máquina térmica é um dispositivo pelo qual, um sistema, através de um ciclo de transformação num determinado sentido, absorve calor a partir de uma fonte de alta temperatura e fornece a um reservatório de temperatura inferior, uma parte dessa energia na forma de calor, sendo a restante fornecida ao exterior na forma de trabalho.

Uma máquina frigorífica tem os mesmos princípios de uma máquina térmica, mas o ciclo de transformação é realizado no sentido contrário a esta, e obtém-se uma absorção de uma certa quantidade de calor a baixa temperatura, exercendo-se trabalho sobre o sistema de forma a ceder uma maior quantidade de calor à temperatura mais elevada.

Para obtermos a eficiência de uma máquina frigorífica, temos de recorrer ao coeficiente de performance, que é a razão entre o calor absorvido da fonte fria e o trabalho realizado pelo compressor, sobre a substância refrigerante.

$$COP_R = \frac{Q_L}{W} \quad (Eq. 3.22)$$

Esta equação também pode ser representada da seguinte forma:

$$COP_R = \frac{Q_L}{Q_H - Q_L} = \frac{1}{\frac{Q_H}{Q_L} - 1} \quad (Eq. 3.23)$$

Podemos também ter um COP associado ao aparelho do sistema, que transfere o calor para um espaço com maior temperatura, como é o caso de um condensador.

$$COP_{HP} = \frac{Q_H}{W} \quad (Eq. 3.24)$$

Esta equação também pode ser representada da seguinte forma:

$$COP_{HP} = \frac{Q_H}{Q_H - Q_L} = \frac{1}{1 - \frac{Q_L}{Q_H}} \quad (Eq. 3.25)$$

Ao relacionarmos ambos os COP 's podemos chegar à seguinte conclusão.

$$COP_{HP} = COP_R + 1 \quad (Eq. 3.26)$$

A equação 3.26 mostra que o COP de aquecimento é sempre superior a um.

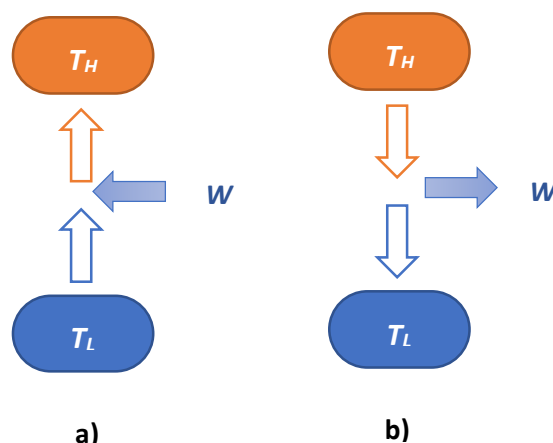


Figura 3.6 – Diagrama de funcionamento de: **a)** uma máquina frigorífica e **b)** máquina térmica [66].

O rendimento ou eficiência de uma máquina térmica é dada pela razão entre o trabalho obtido e a energia libertada pela fonte com maior temperatura, ou seja:

$$\eta = \frac{W}{Q_H} < 1 \quad (\text{Eq. 3.27})$$

3.4 Ciclo de Carnot

Como podemos verificar pela equação 3.27, a eficiência de uma máquina térmica é sempre inferior a 100 %, então a questão coloca-se, qual é o ciclo mais eficiente que podemos ter?

Podemos responder a esta questão com uma máquina térmica que recebe calor de um reservatório de alta temperatura e liberta, esse calor, para outro reservatório de baixa temperatura. Devemos também assumir que as temperaturas dos reservatórios são constantes e mantêm-se constantes, independentemente, da quantidade de calor transferida e também, que essa mesma máquina térmica opera através uma transformação cíclica, composta por processos reversíveis. Se os processos são reversíveis, então o ciclo também é reversível, e caso este seja invertido, transforma-se numa máquina frigorífica.

O ciclo mais eficiente que opera entre dois reservatórios de temperatura constante é chamado de ciclo de *Carnot*, em homenagem ao engenheiro francês *Nicolas Leonard Sadi Carnot*, que o inventou e enunciou as bases para a segunda lei da termodinâmica (no anexo A encontra-se a demonstração que prova, que ciclo de *Carnot*, é o ciclo mais eficiente).

A figura 3.7 representa de forma esquemática uma central termoelétrica e assumimos que esta opera através do ciclo de *Carnot*. O fluido de trabalho é uma substância pura, sendo neste caso o vapor. O calor é transferido do reservatório de alta temperatura para a água, através de um *reboiler*. Para que este processo seja uma transferência de calor reversível, é necessário que a temperatura do vapor seja semelhante à temperatura do reservatório. Isto implica que a temperatura do vapor se mantém constante. Podemos então referir que a primeira etapa do ciclo de *Carnot* é um processo isotérmico reversível, onde o calor passa do reservatório de alta temperatura para o fluido de trabalho. A mudança de fase líquida, para fase gasosa de uma substância pura, corresponde a um processo isotérmico.

A etapa seguinte ocorre numa turbina sem transferência de calor, logo é um processo adiabático. Como todos os processos no ciclo de *Carnot* são reversíveis, este não foge à regra, provocando a diminuição da temperatura do fluido de trabalho, para a temperatura de operação do reservatório de baixa temperatura.

Em seguida o calor do fluido de trabalho é enviado para um reservatório de baixa temperatura através de um condensador. Como já foi referido, este processo tem de ser um processo isotérmico reversível, durante o qual, o vapor é condensado. A temperatura do fluido tem de ser semelhante à do reservatório.

Por último, temos um processo adiabático reversível que completa o ciclo. Neste caso, devido a termos uma bomba, é necessário condensar todo o fluido de trabalho, para que não se tenham problemas operacionais no ciclo. Nesta etapa, a temperatura do fluido de trabalho é aumentada até à temperatura do reservatório de alta temperatura.

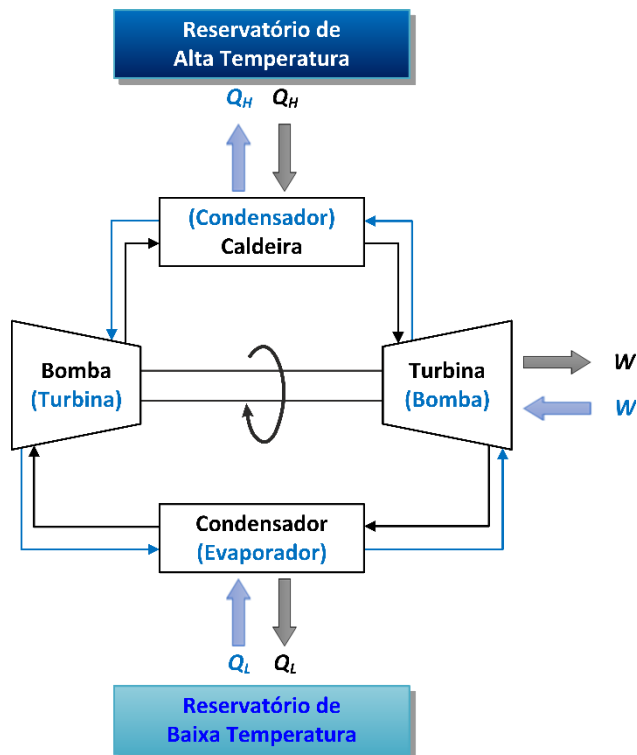


Figura 3.7 – Representação de uma central termoelétrica [65].

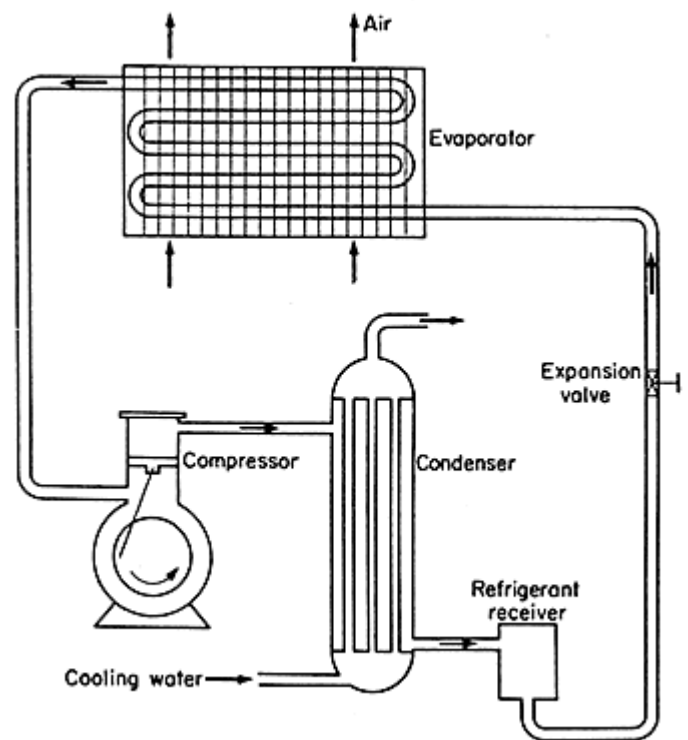


Figura 3.8 – Representação de um ciclo de refrigeração mecânica [67].

Com estas quatro etapas o ciclo de *Carnot* fica completo, como podemos ver pela figura 3.9. Devido a este ciclo ser um ciclo reversível, é possível transformá-lo numa máquina frigorífica, como podemos ver na figura 3.7 (linhas a azul). Existem muitas maneiras de se reproduzir o ciclo de *Carnot*, por exemplo através do tipo de equipamentos usados, ou seja, podem-se utilizar válvulas de expansão para a etapa de redução de temperatura, através de uma expansão isentálpica e um compressor, para o aumento da mesma, através de uma compressão isentrópica, em vez dos referidos na figura 3.7, como está na figura 3.8.

Neste último caso, o fluido de trabalho teria que se encontrar na fase gasosa no compressor, para evitar problemas operacionais. Podem-se também utilizar vários tipos de fluidos de trabalho, como podemos ver na tabela 3.1. Ou então, podem-se utilizar vários tipos de sistemas, que serão abordados num capítulo posterior.

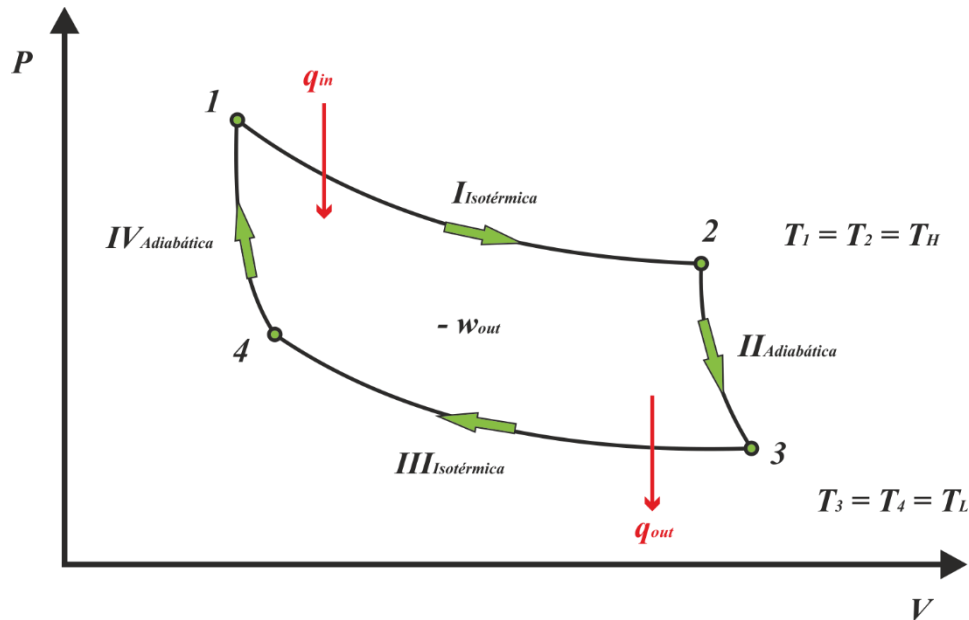


Figura 3.9 – Representação do ciclo de Carnot, num diagrama P-V [69].

3.5 Diagramas de Mollier

A representação das propriedades termodinâmicas de uma substância é normalmente representada em tabelas ou diagramas onde as abcissas e ordenadas representam grandezas físicas, como: a temperatura, a entropia, a pressão, o volume ou a entalpia.

O diagrama de *Mollier*, ou diagrama P-H, é um diagrama onde a abcissa é a entalpia e a ordenada é a pressão. Este tipo de diagramas é muito utilizado na área da refrigeração, pois é uma ótima forma de representar o ciclo de refrigeração, permitindo a visualização das diferentes fases, dos processos, que ocorrem nos vários componentes do sistema.

Nas figuras seguintes, encontram-se representadas alguns dos conceitos para a interpretação e construção de diagramas de *Mollier*.

Tabela 3.1 – Propriedades de algumas substâncias refrigerantes [68].

Refrigerante	Composição	Gama de Temperaturas	ODP (R11 = 1)	GWP (CO ₂ = 1)	Ponto de Ebulição (°C)	Pressão de Vapor (bar _{abs.})
HCFC's com pouco Cloro						
R22	CHClF ₂	HT, MT e LT	0,05	1500	-41	19,4
R22 mix.	R22 + HFC's	MT	0,03 a 0,05	970 a 1770	-33 a -35	13 a 14
R22 mix.	R22 + HFC's	LT	0,02 a 0,03	1960 a 3570	-44 a -51	20 a 25
HFC's sem Cloro						
R134a	CF ₃ CH ₂ F	HT e MT	-	1300	-26	13,2
R404A	R143a / 125 / 134a	LT	-	3260	-47	23
R407C	R32 / 125 / 134a	HT	-	1525	-44	19,8
R410A	R32 / 125	HT	-	1725	-51	30,5
R32 mix.	R32 + HC's	LT	-	1770 a 2280	-46 a -48	21 a 23
R123 mix.	R125 + HC's	HT, MT e LT	-	1830 a 3300	-43 a -48	18 a 25
HC's sem Halogenados						
R290	C ₃ H ₈ Propano	HT e MT	-	3	-42	17,1
R1270	C ₃ H ₆ Propileno	LT	-	3	-48	20,6
R600a	C ₄ H ₁₀ Isobutano	MT	-	3	-12	6,8
R290 mix.	R290 + HC's	HT, MT e LT	-	3	-30 a -48	10 a 18
Outros Compostos sem Halogenados						
R717	NH ₃ Amónia	LT (MT e HT)	-	-	-33	20,3
R744	CO ₂ Dióxido de Carbono	HT, MT e LT	-	1	-57 *	74 **

* Ponto triplo (5,2 bar_{abs.}).

** À temperatura crítica de 31 °C.

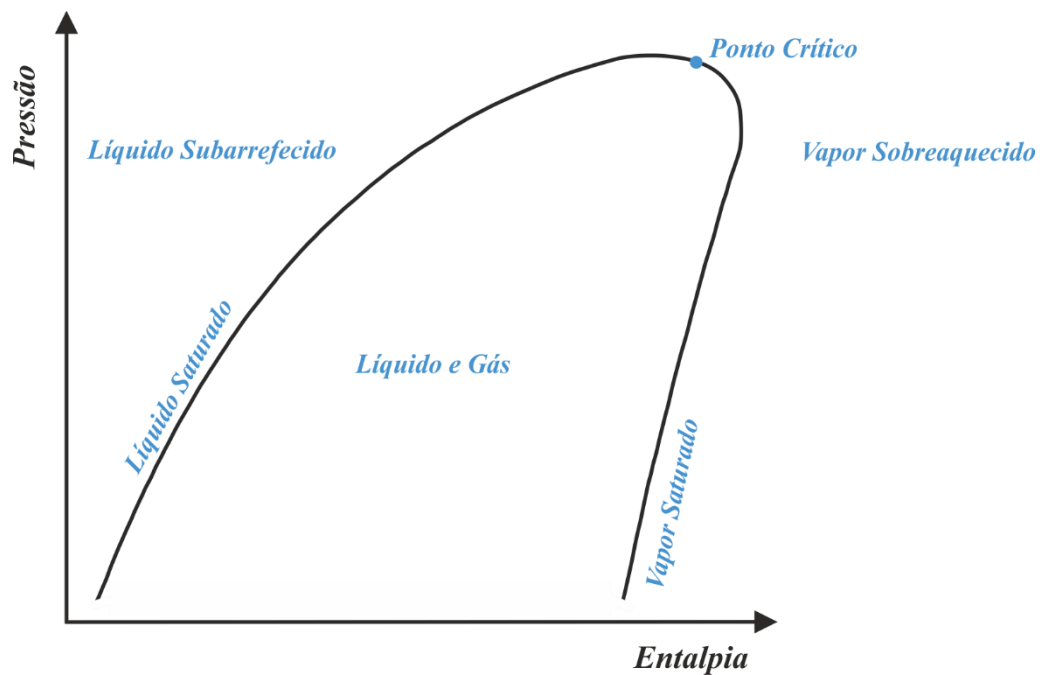


Figura 3.10 – Representação de um diagrama de Mollier com as várias diferentes fases.

Através da figura 3.10 podemos verificar que existem três fases no diagrama: um líquido subarrefecido, um vapor sobreaquecido e uma mistura de líquido saturado com vapor saturado. Estas diferentes fases encontram-se separadas pela linha de saturação.

A temperatura vai comportar-se de uma forma diferente, consoante a fase em que se encontra. Podemos verificar esta afirmação através da figura 3.11, onde estão representadas duas linhas isotérmicas.

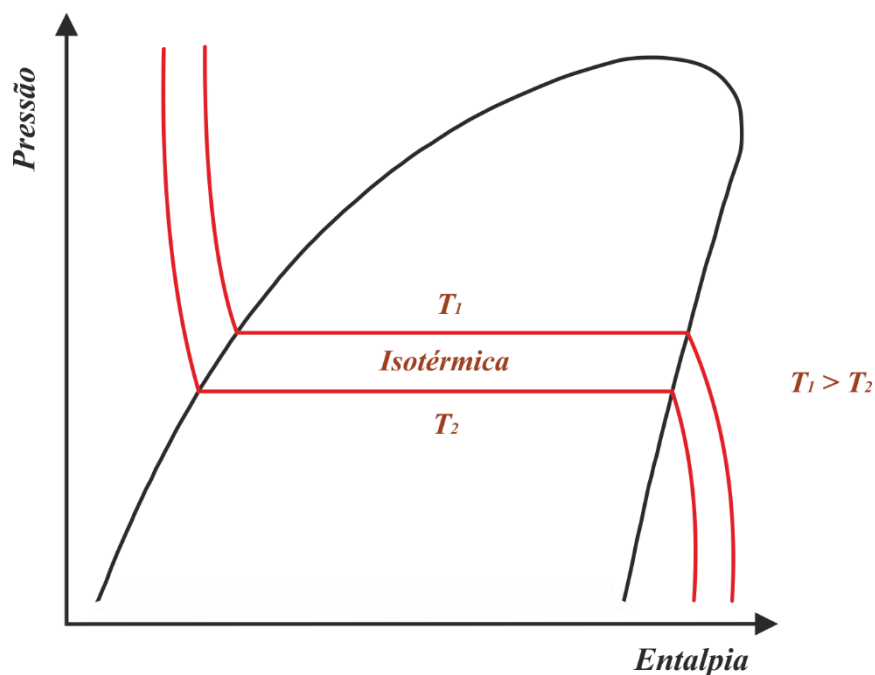


Figura 3.11 – Representação de linhas isotérmicas num diagrama de Mollier.

Nas figuras 3.12 e 3.13 temos a representação de linhas isocóricas e isentrópicas, respectivamente. As linhas isocóricas são caracterizadas por terem volumes específicos constantes e prolongam-se desde o vapor saturado até à zona do vapor sobreaquecido. As linhas isentrópicas são linhas de entropia constante e são linhas características em processos de compressão. Nestas linhas, quanto maior a entalpia, maior a exactidão da equação de estado dos gases ideais, no cálculo do volume específico.

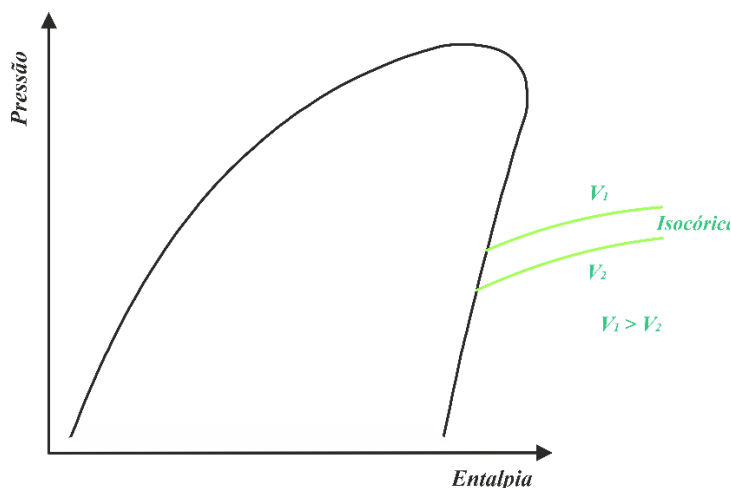


Figura 3.12 – Representação de linhas isocóricas num diagrama de Mollier.

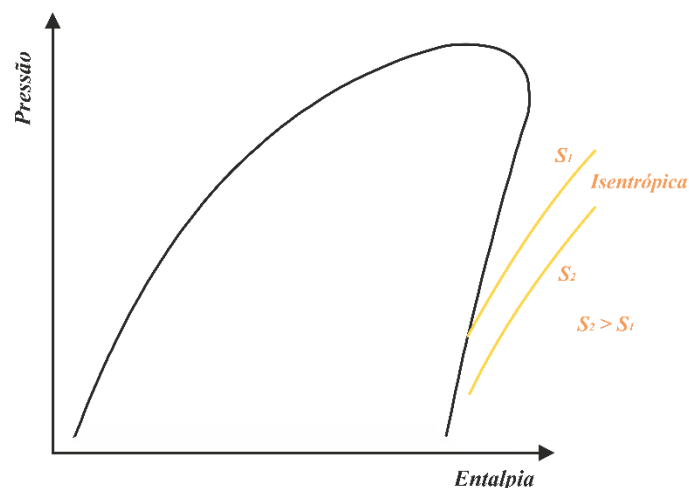


Figura 3.13 – Representação de linhas isentrópicas num diagrama de Mollier.

As linhas isentrópicas mostram as mudanças de estado durante o processo de compressão ideal. O trabalho real da compressão é estimado dividindo o trabalho da compressão ideal, pela eficiência de compressão.

3.6 Eficiência Adiabática e Politrópica de Compressores

Em compressores centrífugos ou alternativos podemos ter três tipos de eficiências, durante o processo de compressão: eficiência isotérmica, eficiência adiabática e eficiência politrópica. Na tabela 3.2 encontram-se as relações entre pressão e temperatura para os vários tipos de processos num ciclo.

Tabela 3.2 – Características dos processos envolvidos em ciclos executados por máquinas [70].

Mudança de Estado	Variáveis Constantes	Equação	Expoente	Relação Pressão-Temperatura, Comportamento de Gás Ideal
Isentrópica	Entropia, S	$P \cdot V^k = \text{Const.}$	$n = k$	$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{k-1}{k}}$
Politrópica	Eficiência, η_p	$P \cdot V^n = \text{Const.}$	$n = n$	$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{n-1}{n}}$
Isotérmica	Temperatura, T	$P \cdot V = \text{Const.}$	$n = 1$	$\frac{T_2}{T_1} = 1$
Isobárica	Pressão, P	$P \cdot V^0 = \text{Const.}$	$n = 0$	Temperatura e Pressão não estão relacionadas
Isocórica	Volume, V	$P \cdot V^\infty = \text{Const.}$	$n = \infty$	

Como podemos ver através da figura 3.14, o processo politrópico é o processo mais próximo, do processo real de compressão. Devido a isso, a eficiência a ter em conta é a eficiência politrópica.

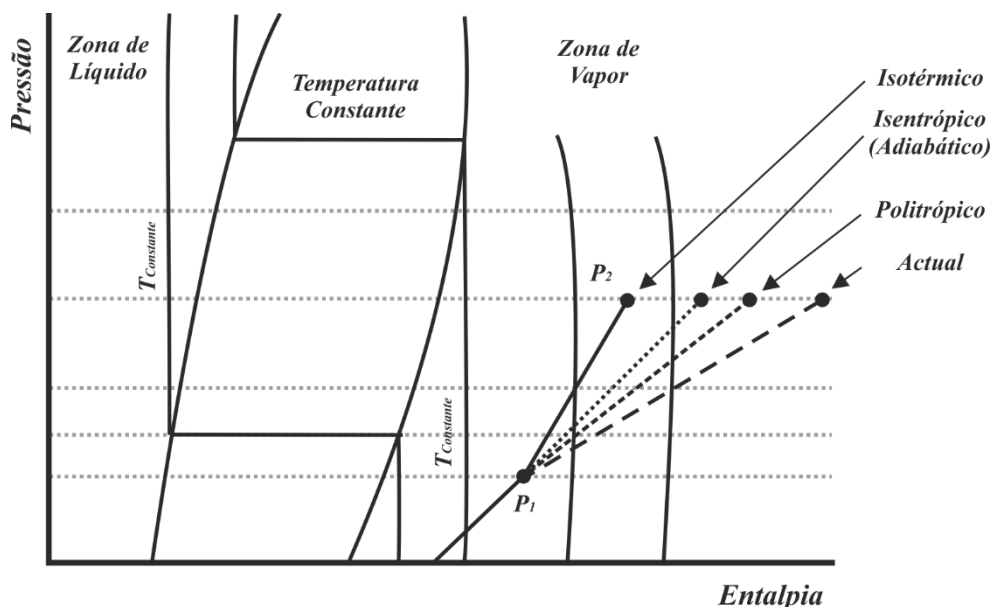


Figura 3.14 – Representação dos caminhos ideais de compressão [71].

A eficiência politrópica é sempre maior que a eficiência adiabática. Devido a estas estarem relacionadas com o trabalho actual, podemos chegar à seguinte relação:

$$\frac{H_{ad.}}{\eta_{ad.}} = \frac{H_{polit.}}{\eta_{polit.}} = \frac{H_{iso.}}{\eta_{iso.}} \quad (Eq. 3.28)$$

Ou seja podemos relacionar a eficiência politrópica, com a eficiência adiabática e com uma razão entre os trabalhos politrópico e adiabático, como podemos ver na equação 3.29.

$$\eta_{polit.} = \frac{H_{polit.}}{H_{ad.}} \cdot \eta_{ad.} \quad (Eq. 3.29)$$

Podemos obter o trabalho adiabático e politrópico, pelas equações 3.30 e 3.31, respectivamente, sendo a fórmula da eficiência politrópica descrita na equação 3.32 (a dedução destas equações encontra-se no anexo A).

$$H_{ad.} = \frac{Z_{avg} \cdot R \cdot T_1}{MW \cdot \left(\frac{k-1}{k}\right)} \cdot \left[\left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{k-1}{k}} - 1 \right] \quad (Eq. 3.30)$$

$$H_{polit.} = \frac{Z_{avg} \cdot R \cdot T_1}{MW \cdot \left(\frac{n-1}{n}\right)} \cdot \left[\left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{n-1}{n}} - 1 \right] \quad (Eq. 3.31)$$

$$\eta_{polit.} = \frac{\frac{n}{n-1}}{\frac{k}{k-1}} \quad (Eq. 3.32)$$

Para além destas fórmulas, temos de ter em conta, a fórmula da eficiência adiabática, que se encontra em seguida.

$$\eta_{ad.} = \frac{\left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{k-1}{k}} - 1}{\left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{n-1}{n}} - 1} \quad (Eq. 3.33)$$

O valor de k pode ser obtido através de uma razão entre calores específicos a pressão constante e a volume constante.

$$k = \frac{C_p}{C_v} \quad (Eq. 3.34)$$

Podemos obter o valor do índice politrópico através da equação 3.35, que resulta da linearização da equação de estado politrópico.

$$n = \frac{\ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right)}{\ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right)} \quad (\text{Eq. 3.35})$$

E substituindo os termos V_1 e V_2 pela equação dos gases ideais, obtemos:

$$n = \frac{\ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right)}{\ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) - \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)} \quad (\text{Eq. 3.36})$$

Podemos ver pela figura 3.15 como se comportam os vários índices das equações de estado.

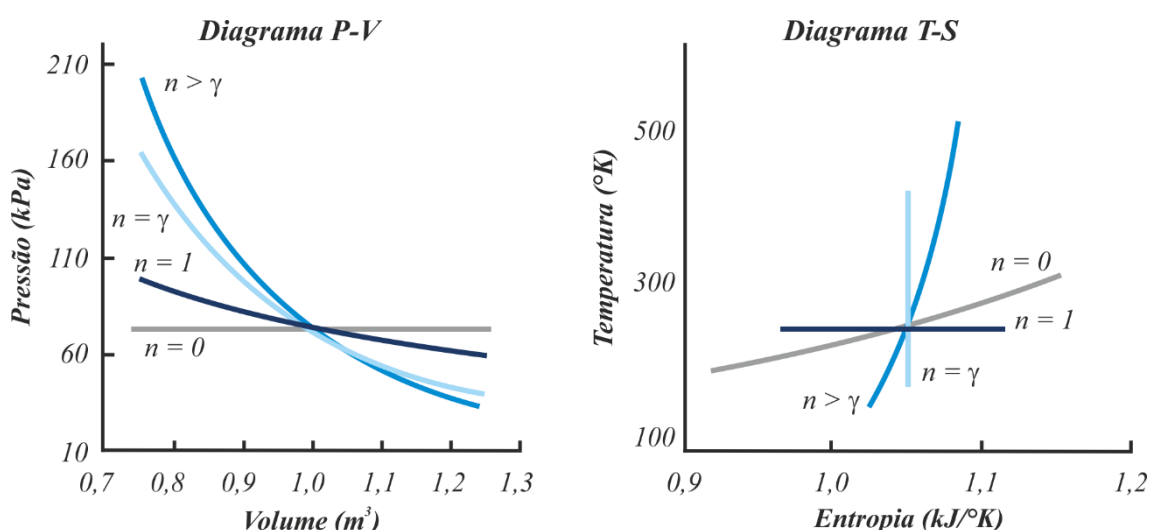


Figura 3.15 – Representação dos índices de estado em diagramas P-V e T-S [72].

3.7 Tipos de Sistemas de Refrigeração

O sistema mais utilizado é o ciclo de compressão de vapor, no qual, o refrigerante é vaporizado e condensado alternadamente, ocorrendo a compressão da fase gasosa. Para além deste sistema, podemos ter também sistemas de refrigeração gasosos, onde o refrigerante permanece na fase gasosa, sistemas em cascata, que englobam mais de um ciclo de refrigeração, sistemas de refrigeração por absorção, onde o refrigerante é dissolvido num líquido antes de ser comprimido e sistemas de refrigeração termoelétricos, onde a refrigeração é obtida pela passagem de corrente eléctrica, através de dois materiais diferentes (estes últimos sistemas de refrigeração encontram-se no anexo A).

3.7.1 Sistemas de Compressão Mecânica de Vapor

Muitas das dificuldades práticas do ciclo de *Carnot* invertido, podem ser eliminadas através da vaporização total do refrigerante, antes de este ser comprimido.

Podemos substituir a turbina na figura 3.7, por um equipamento de estrangulamento, como uma válvula de expansão ou um tubo capilar. Este ciclo é chamado de ciclo ideal de refrigeração por compressão de vapor e é descrito na figura 3.16, sendo este constituído por quatro processos:

- [1 – 2] Compressão isentrópica num compressor;
- [2 – 3] Libertação de calor num condensador a pressão constante;
- [3 – 4] Expansão num equipamento de estrangulamento;
- [4 – 1] Adição de calor num evaporador a pressão constante.

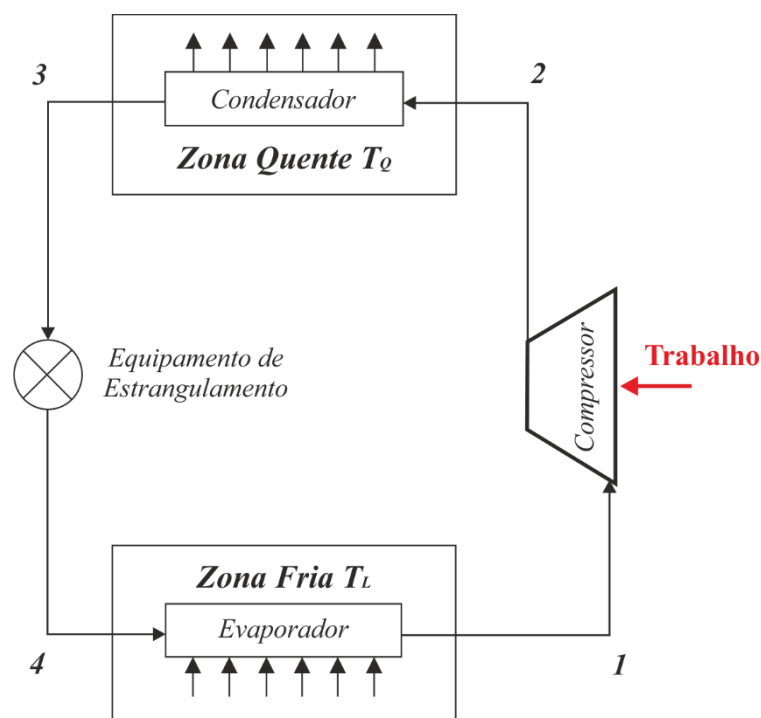


Figura 3.16 – Representação esquemática do ciclo de refrigeração de compressão de vapor [73].

Num ciclo ideal, o refrigerante entra no compressor no estado 1, como um vapor saturado e é comprimido isentropicamente até à pressão do condensador. A temperatura do refrigerante aumenta durante a compressão isentrópica, até uma temperatura muito superior à do meio envolvente. O refrigerante entra no condensador como um vapor sobreaquecido, no estado 2 e sai do condensador como um líquido saturado, obtendo-se este estado 3, devido à libertação de calor para o meio circundante. A temperatura do refrigerante, neste estado, ainda permanece acima da temperatura circundante.

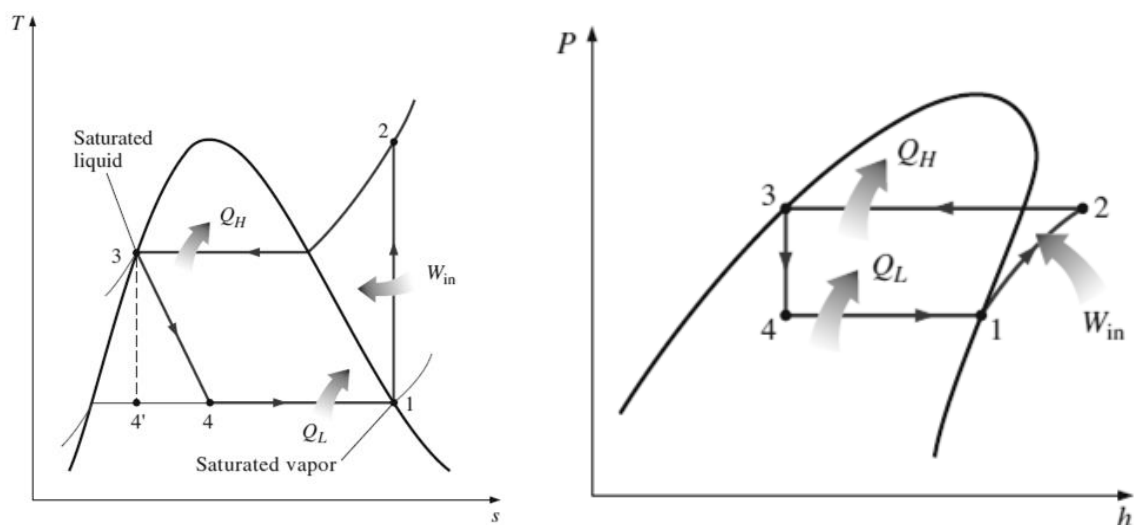


Figura 3.17 – Representação dos diagramas P-H e T-S do ciclo de refrigeração ideal de compressão de vapor [74].

O líquido saturado no estado 3 é expandido e colocado à pressão no evaporador, através da passagem numa válvula de expansão. A temperatura do refrigerante desce abaixo da temperatura do meio envolvente. O refrigerante entra no evaporador no estado 4, como uma mistura de líquido e de gás saturado e é completamente vaporizada, através da absorção de calor do meio circundante. O refrigerante sai do evaporador como um vapor saturado, sendo reenviado para o compressor, completando-se o ciclo.

Normalmente utilizam-se os diagramas T-S e P-H para a análise de sistemas de refrigeração. Este ciclo não é um ciclo inteiramente ideal, pois tem um processo irreversível que é a expansão, na válvula de expansão. Se substituíssemos esta por uma turbina, obteríamos o estado 4' do diagrama T-S, aumentando com isso, a capacidade de refrigeração e diminuindo o trabalho executado.

Devido aos equipamentos envolvidos no ciclo estarem no estado estacionário, podem-se desprezar as variações de energia cinética e potencial no balanço de energia, obtendo-se a equação 3.37.

$$(q_{out} - q_{in}) - (w_{out} - w_{in}) = h_{out} - h_{in} \quad (Eq. 3.37)$$

Tendo em conta as equações 3.22 e 3.24, podemos chegar aos COP's para este tipo de ciclos de refrigeração, na medida em que, tanto no condensador como no evaporador não se executa trabalho e no compressor, pode-se aproximar o trabalho feito, ao trabalho adiabático.

$$COP_R = \frac{Q_L}{W} = \frac{h_1 - h_4}{h_2 - h_1} \quad (Eq. 3.38)$$

$$COP_{HP} = \frac{Q_H}{W} = \frac{h_2 - h_3}{h_2 - h_1} \quad (Eq. 3.39)$$

Na realidade o ciclo ideal é apenas um modelo, sendo que o diagrama T-S real encontra-se na figura 3.18.

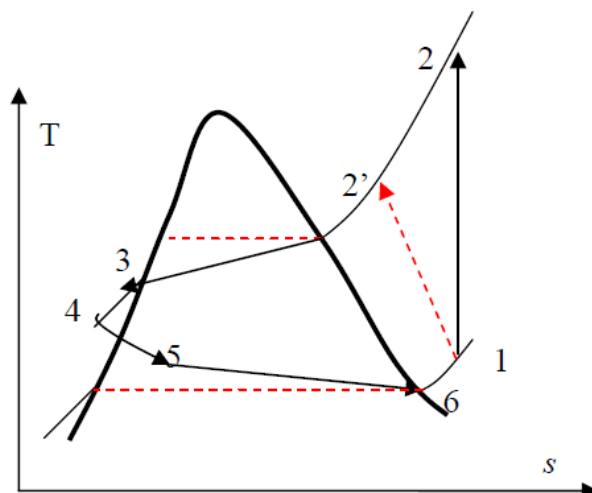


Figura 3.18 – Representação dos diagramas T-S do ciclo de refrigeração por compressão de vapor [75].

As principais diferenças entre os ciclos ideais e os reais são devido a irreversibilidades em vários componentes, que neste caso são:

- I. Na prática o refrigerante entra no compressor, no estado 1, ligeiramente sobreaquecido, em vez de vapor saturado.
- II. A linha de aspiração é grande (processo 6 – 1), podendo ter uma queda de pressão e uma transferência de calor para o meio envolvente significativas.
- III. O compressor não é inteiramente reversível na prática, pois existe um aumento na entropia. No entanto se for utilizado um compressor multiestágio com *intercoolers* ou refrigerando o refrigerante durante a compressão, obtemos uma menor entropia atingindo o estado 2'.
- IV. Na realidade o refrigerante deixa o condensador como um líquido subarrefecido (processo 3 – 4). O subarrefecimento aumenta a capacidade de refrigeração e previne a entrada de bolhas na válvula de expansão.
- V. A libertação e adição de calor no condensador e no evaporador, respectivamente, não se dão a pressão e temperatura constante, devido a existir uma queda de pressão nestes mesmos equipamentos.

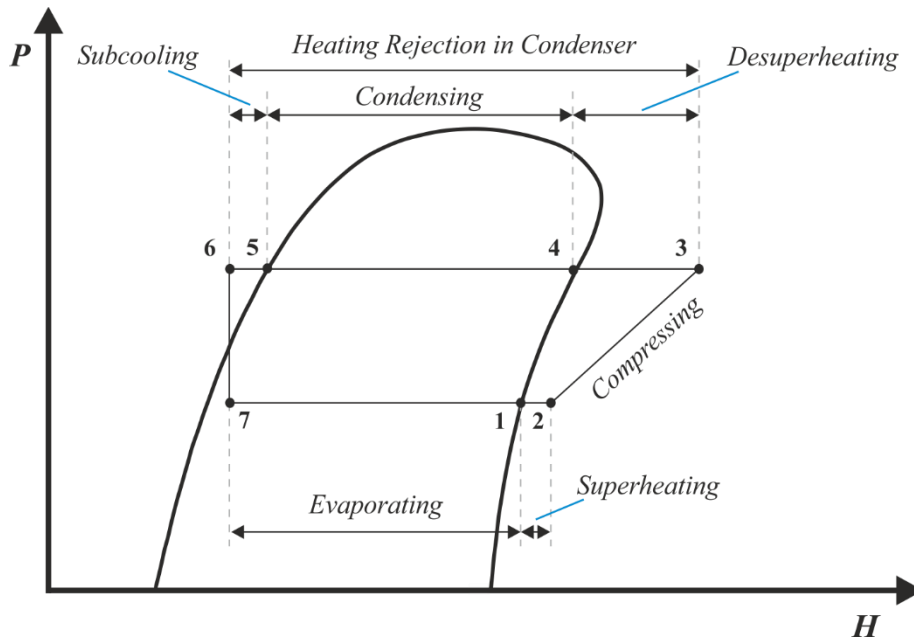


Figura 3.19 – Representação de vários estados das substâncias nos diagramas P-H [76].

3.7.1.1 Sistemas de Refrigeração em Cascata

Existem aplicações industriais que requerem temperaturas moderadamente baixas, onde o intervalo de temperatura pode ser demasiado grande, para termos apenas um ciclo de compressão de vapor. Devido ao intervalo de temperatura ser grande, vamos ter também um grande intervalo de pressão e com isso, um pior desempenho do compressor. Para eliminarmos este tipo de problemas, podemos dividir o processo em etapas, podendo ter duas ou mais etapas de refrigeração em série. Estes tipos de ciclos são chamados de ciclos de refrigeração em cascata, figura 3.22.

Dois ciclos encontram-se ligados por um permutador de calor, que vai funcionar como evaporador do ciclo de topo e condensador, do ciclo de fundo. Se considerarmos que este se encontra bem isolado, o calor latente transferido de um ciclo é igual ao recebido, pelo fluido, do outro ciclo, logo a razão de caudais é dada por uma razão de diferenças entálpicas. O COP para este tipo de sistemas, é dado pela razão entre o calor adicionado ao fluido, no evaporador, pela soma dos trabalhos por andar de compressão. Podemos ver este tipo de sistemas, na figura 3.22 b).

$$COP_{R,cascata} = \frac{Q_L}{W_{net,in}} = \frac{m_B \cdot (h_1 - h_4)}{m_A \cdot (h_6 - h_5) + m_B \cdot (h_2 - h_1)} \quad (Eq. 3.40)$$

Nos sistemas de cascata podemos utilizar o mesmo refrigerante em ambos os ciclos, ou refrigerantes diferentes. O trabalho do compressor, neste tipo de sistemas, diminui com a quantidade de calor absorvida no permutador de calor intermédio, como podemos ver na figura 3.20 a). Com isto, podemos dizer que este tipo de sistemas têm um COP maior, que no caso de um sistema simples.

Quando temos o mesmo fluido em ambos os ciclos, podemos substituir o permutador de calor intermédio por uma câmara *flash*, visto esta ter melhor transferência de calor. Podemos ver este tipo de sistemas na figura 3.22 a) e 3.20 b).

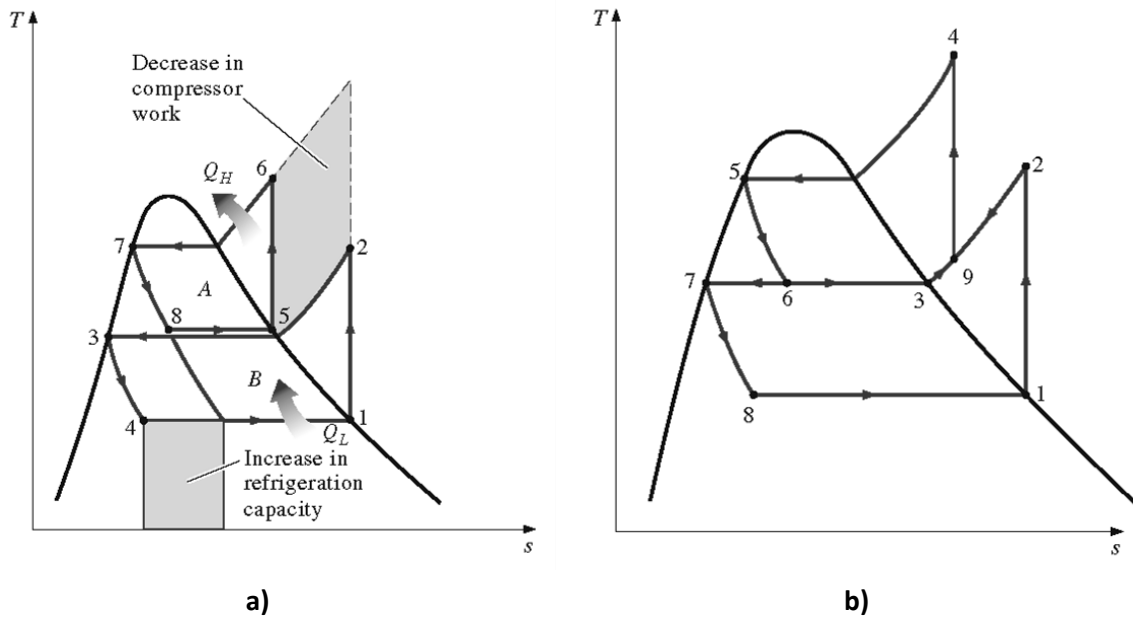


Figura 3.20 – Representação do diagrama T-S em ciclos de refrigeração em cascata: **a)** com permutador e **b)** câmara flash [74].

Este tipo de sistema é semelhante ao sistema de duas etapas de compressão com *intercooler*.

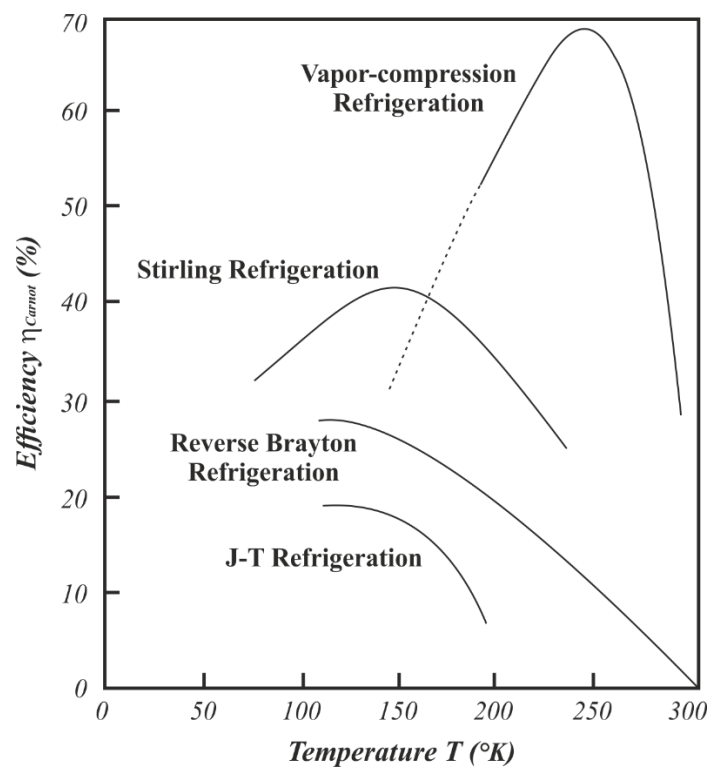


Figura 3.21 – Comparação das eficiências de refrigeração de alguns sistemas de refrigeração [77].

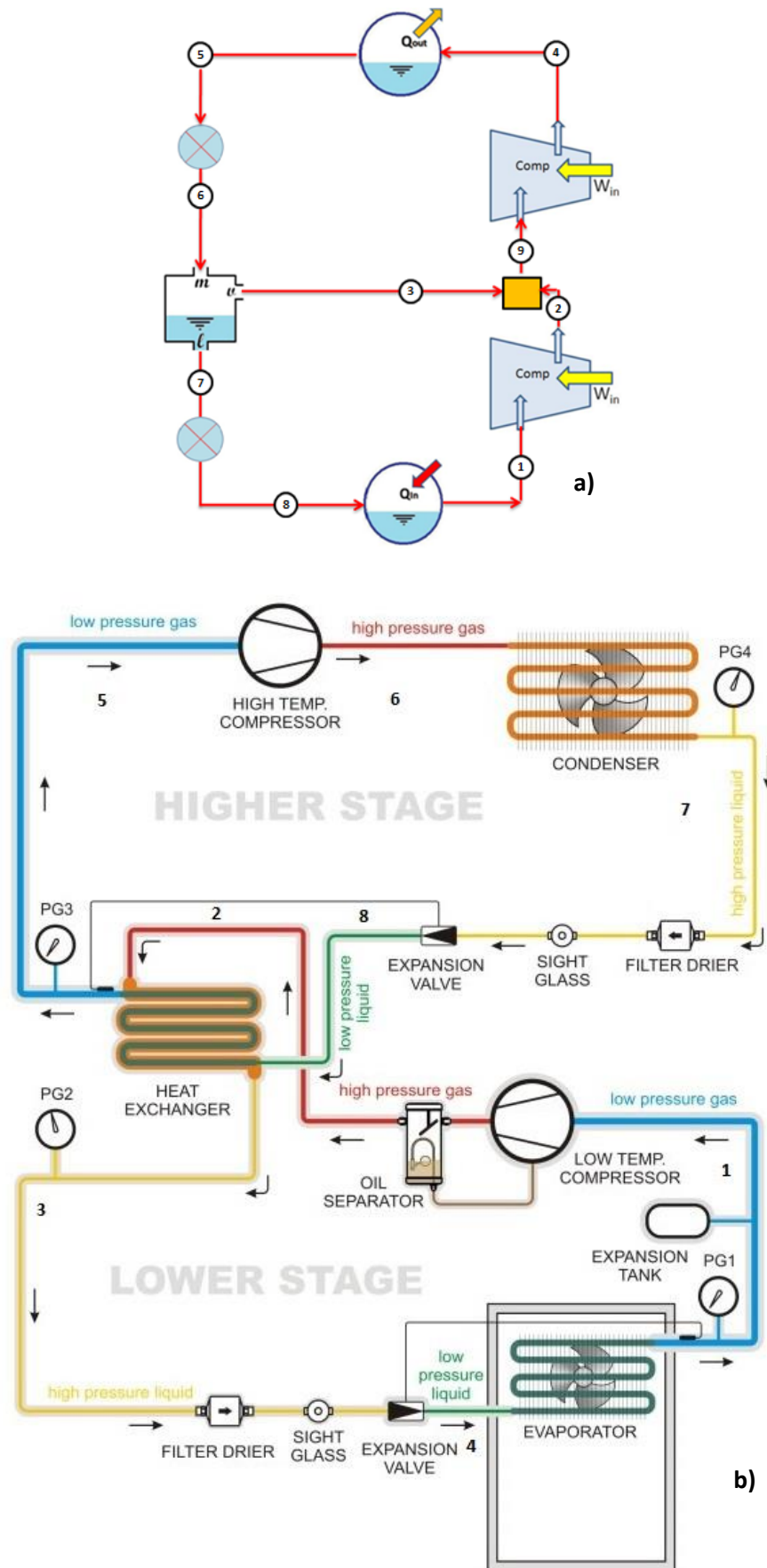


Figura 3.22 – Representação dos ciclos de refrigeração em cascata: **a)** câmara flash e **b)** ligados por um permutador. [78] [79].

[Esta Página foi Propositadamente deixada em Branco]

Capítulo 4

Materiais e Métodos

Neste capítulo é feita a apresentação dos métodos utilizados para a simulação dos processos, a explicitação do porquê da utilização do modelo termodinâmico usado, a explicação da implementação da simulação, bem como da apresentação de como foram calculados alguns dos parâmetros do processo.

É também apresentada a forma como foi validada a simulação e também, a referência a outros trabalhos desenvolvidos, nomeadamente, ao excel desenvolvido para a avaliação dos coeficientes de *performance* e das eficiências dos compressores em tempo real.

Por fim, serão descritos os casos estudo propostos.

4.1 Implementação da Simulação e Ajuste ao Processo Real em Hysys

Em engenharia química, a fase de projecto é essencial para a criação e avaliação de novas fábricas, ou para modificação de fábricas já existentes, para que sejam capazes de produzir novos produtos, ou para aumentarem as suas capacidades de produção [80].

Através da reavaliação de uma actividade já desenvolvida e da utilização de modelos de processo, mais específicos para essa actividade, é possível fazer opções processuais de forma eficiente e inovadora, sem a utilização excessiva de dados experimentais [81] [82].

A fase de projecto é dividida em duas outras fases. A primeira fase engloba as etapas da escolha do processo a ser utilizado, ou seja, a selecção, a especificação, o dimensionamento dos equipamentos e a construção do diagrama de instrumentação e de tubagens (P&ID). A segunda fase engloba o desenho mecânico dos equipamentos, ou seja, o desenho estrutural, a construção civil e eléctrica e as especificações dos serviços auxiliares, a contratar a outras empresas de engenharia [83].

Actualmente, utilizam-se estratégias para a avaliação de processos químicos que recorrem a recursos informáticos como *spreadsheets*, *software* como o MATLAB ou o gPROMS, ou *mathematical packages software* como o *Aspen Plus*, o *Aspen HYSYS*, o PRO-II, o CHEM-CAD, o FLOWTRAN, o SPEEDUP ou o FORTRAN, entre outros. Em parte, os balanços mássicos e energéticos serão feitos, por estes simuladores [84] [85].

Para a simulação dos processos no terminal portuário, utilizou-se o simulador *Aspen HYSYS* v. 7.3, da *Aspentech*, que é um programa bastante utilizado na indústria petroquímica.

O *Aspen HYSYS* é um ambiente de simulação de processo criado para satisfazer uma grande variedade de indústrias de processo, em especial, a indústria da refinação e a indústria de produção de gás e de petróleo. Com este *software* podemos criar modelos estáticos ou dinâmicos rigorosos, para projectos de fábricas, monitorização de desempenhos, resolução de problemas operacionais, elaboração de planos de negócio e gestão de activos. Tem uma interface bastante interactiva, que permite que se alterem variáveis de processo e unidades de operação, para uma maior caracterização da simulação.

4.1.1 Escolha do Modelo Termodinâmico

Quando se constrói uma simulação, é importante assegurar que as propriedades dos componentes puros ou de misturas são estimados de forma adequada. De facto, a selecção de um método de estimação adequado é uma das etapas mais importantes numa simulação, pois vai afectar os resultados finais da mesma.

No terminal portuário temos processos que utilizam hidrocarbonetos puros. Com base nestes pressupostos, podemos escolher o tipo de modelo termodinâmico a utilizar nos processos do terminal.

Em termos globais, não é possível escolher um modelo termodinâmico universal, que consiga reproduzir num simulador, todas as características intrínsecas de todos os compostos, bem como todas as transformações que actuam sobre estes, durante um processo. Logo o *Aspen HYSYS* permite a escolha de *fluid packages*, que têm associado a estes, equações termodinâmicas, figura 4.1. Os *fluid packages* são escolhidos de acordo com algumas características dos compostos usados, que no caso do presente trabalho, são: um sistema de hidrocarbonetos e um sistema de compostos puros reais.

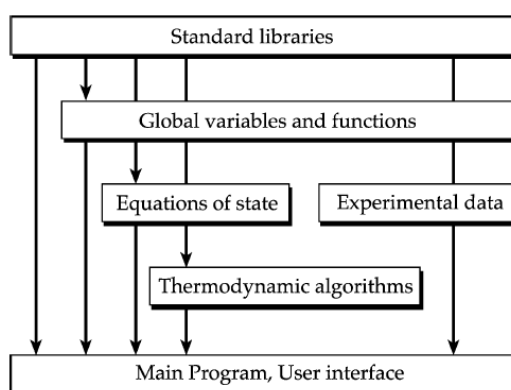


Figura 4.1 – Estrutura geral dos *fluid packages* utilizados em programas de simulação [86].

Fazendo uma pesquisa pela literatura existente, podemos obter vários modelos termodinâmicos para o caso a ser simulado, encontrando-se especificados na tabela 4.1. O simulador permite uma selecção com base nas recomendações de *Eric Carlson*, cujo algoritmo de selecção encontra-se no anexo B. Existem outras maneiras de escolhermos o *fluid package*, nomeadamente através das recomendações de *J. D. Seader* ou das recomendações da *Hyprotech*.

Segundo o algoritmo, os melhores modelos termodinâmicos para o caso simulado são o *Peng-Robinson*, o *Soave-Redlich-Kwong* e o *Lee-Kesler-Plöcker*, sendo que os dois primeiros são equações de estado cúbicas e o último é uma equação para o cálculo da pressão de vapor. Com base nisto, vamos utilizar uma das equações de estado cúbicas, porque permitem uma previsão mais precisa do comportamento dos compostos.

Estas equações provêm da equação de *Van der Waals*, equação 4.1, que foi proposta por *Johannes Diderik Van der Waals* em 1873 e consistiu num aperfeiçoamento da equação dos gases ideais, para considerar as forças atractivas e repulsivas intermoleculares [87].

Tabela 4.1 – *Fluid packages possíveis para o caso estudo [88] [89].*

<i>Fluid Packages</i>	<i>Utilizado Para</i>
Benedict-Webb-Rubin-Starling	Sistemas de gás simples e compressão de gases.
Lee-Kesler-Plöcker	Sistemas não-polares.
Peng-Robinson	Equilíbrio líquido-vapor em sistemas de hidrocarbonetos.
Peng-Robinson-Stryjek-Vera	Extensão da equação de Peng-Robinson a sistemas não-ideais.
Soave-Redlich-Kwong	Equilíbrio líquido-vapor em sistemas de hidrocarbonetos e não aplicável em sistemas não-ideais.
Zudkevitch-Joffe	Modificação da equação de Redlich-Kwong para melhorar a predição de equilíbrio líquido-vapor em sistemas de hidrocarbonetos e sistemas com hidrogénio.

$$Z = \frac{V}{V - b} - \frac{a}{R \cdot T \cdot V} \quad (Eq. 4.1)$$

onde o Z representa o factor de compressibilidade, que pode ser convertido numa pressão ($P = \frac{Z \cdot R \cdot T}{V}$), o a é um parâmetro que representa as forças atractivas das moléculas e o b é um parâmetro que representa o volume aparente que as moléculas ocupam.

Ao longo do tempo, foram sendo propostas novas equações de estado e melhoramentos de equações de estado já existentes. Para um aperfeiçoamento do termo das forças repulsivas, temos as equações da tabela 4.2 e para as forças atractivas, as da tabela 4.3. Na tabela 4.3, existe o termo $a(T)$, que representa a multiplicação do parâmetro a por uma função α , que vai depender da temperatura e da temperatura crítica, bem como, do factor acêntrico de *Pitzer* do composto. Esta mudança foi proposta por *Soave* em 1972 e mais tarde melhorada por *Graboski* e *Daubert*, permitindo uma melhor previsão à equação de *Redlich-Kwong* [90].

Tabela 4.2 – *Alterações do termo repulsivo da equação de Van der Waals [91].*

<i>Equação</i>	<i>Termo das Forças Repulsivas (Z^{hs})</i>
Reiss et al. (1959)	$\frac{1 + \eta + \eta^2}{(1 - \eta)^3}$
Thiele (1963)	$\frac{1 + \eta + \eta^2}{(1 - \eta)^3}$
Guggenheim (1965)	$\frac{1}{(1 - \eta)^4}$
Carnahan-Starling (1969)	$\frac{1 + \eta + \eta^2 - \eta^3}{(1 - \eta)^3}$
Scott et al. (1971)	$\frac{R \cdot T \cdot (V + b)}{V \cdot [V - b]}$
Boublik (1981)	$\frac{1 + (3 \cdot \alpha - 2) \cdot \eta + (3 \cdot \alpha^2 - 3 \cdot \alpha + 1) \cdot \eta^2 - \alpha^2 \cdot \eta^3}{(1 - \eta)^3}$

Os termos $a, b, b_2, b_3, c, d, u, w, \alpha$ e η correspondem a constantes empíricas.

Algumas destas equações foram alteradas nas últimas décadas, incluindo as duas equações de estado, que estamos a avaliar para utilizar como modelo termodinâmico. De destacar as formulações propostas por *Twu*, *Boston*, *Mathias* e *Copeman*.

Tabela 4.3 – Alterações do termo atractivo da equação de Van der Waals [91].

Equação	Termo das Forças Atractivas ($-Z^{Att}$)
Redlich-Kwong (RK) (1949)	$\frac{a}{R \cdot T^{1,5} \cdot (V + b)}$
Soave (SRK) (1972)	$\frac{a(T)}{R \cdot T \cdot (V + b)}$
Peng-Robinson (PR) (1976)	$\frac{a(T) \cdot V}{R \cdot T \cdot [V \cdot (V + b) + b \cdot (V - b)]}$
Fuller (1976)	$\frac{a(T)}{R \cdot T \cdot (V + c \cdot b)}$
Heyen (1980) e Sandler (1994)	$\frac{a(T) \cdot V}{R \cdot T \cdot [V^2 + (b(T) + c) \cdot V - b(T) \cdot c]}$
Schmidt-Wenzel (1980)	$\frac{a(T) \cdot V}{R \cdot T \cdot [V^2 + u \cdot b \cdot V + w \cdot b^2]}$
Harmens-Knapp (1980)	$\frac{a(T) \cdot V}{R \cdot T \cdot [V^2 + V \cdot c \cdot b - (c - 1) \cdot b^2]}$
Kubic (1982)	$\frac{a(T) \cdot V}{R \cdot T \cdot (V + c)^2}$
Patel-Teja (PT) (1982)	$\frac{a(T) \cdot V}{R \cdot T \cdot [V \cdot (V + b) + c \cdot (V - b)]}$
Adachi et al. (1983)	$\frac{a(T) \cdot V}{R \cdot T \cdot [(V - b_2) \cdot (V + b_3)]}$
Stryjek-Vera (SV) (1986)	$\frac{a(T) \cdot V}{R \cdot T \cdot [V^2 + 2 \cdot b \cdot V - b^2]}$
Yu and Lu (1987)	$\frac{a(T) \cdot V}{R \cdot T \cdot [V \cdot (V + c) + b \cdot (3 \cdot V + c)]}$
Trebble and Bishnoi (TB) (1987)	$\frac{a(T) \cdot V}{R \cdot T \cdot [V^2 + (b + c) \cdot V - (b \cdot c + d^2)]}$
Scwartzentruber and Renon (1989)	$\frac{a(T) \cdot V}{R \cdot T \cdot [(V + c) \cdot (V + 2 \cdot c + b)]}$

4.1.1.1 Equação de Soave-Redlich-Kwong

Como já foi referido anteriormente, *Soave* melhorou a equação de estado de *Redlich-Kwong*, criando com isso uma nova equação de estado. Este aperfeiçoamento fez com que a equação de estado inicial, tivesse em conta fenómenos como a geometria molecular e a polaridade dos compostos e conseguiu isso, através da substituição do termo $\frac{a}{\sqrt{T}}$, por um termo geral dependente da temperatura, o $\alpha(T)$. Ele demonstrou que apenas a utilização do parâmetro a não representava o comportamento da pressão de vapor, numa grande quantidade de compostos [92].

A equação de *Soave-Redlich-Kwong* encontra-se representada em seguida:

$$P = \frac{R \cdot T}{V - b} - \frac{a(T)}{V \cdot (V + b)} \quad (\text{Eq. 4.2})$$

Onde:

$$a(T) = 0,42747 \cdot \frac{R^2 \cdot T_c^2}{P_c} \cdot \alpha(T) \quad (\text{Eq. 4.3})$$

$$b = 0,0867 \cdot \frac{R \cdot T_c}{P_c} \quad (\text{Eq. 4.4})$$

$$\alpha(T) = \left(1 + (0,48 + 1,574 \cdot \omega - 0,176 \cdot \omega^2) \cdot (1 - \sqrt{T_r}) \right)^2 \quad (\text{Eq. 4.5})$$

$$T_r = \frac{T}{T_c} \quad (\text{Eq. 4.6})$$

Como já foi dito neste capítulo, a função $\alpha(T)$ de *Soave*, foi corrigida posteriormente e obteve-se a equação 4.7.

$$\alpha(T) = \left(1 + (0,48508 + 1,55171 \cdot \omega - 0,15613 \cdot \omega^2) \cdot (1 - \sqrt{T_r}) \right)^2 \quad (\text{Eq. 4.7})$$

Podemos reescrever a equação 4.2 de forma a obtermos uma equação cúbica, ou seja, equação 4.8.

$$Z^3 - Z^2 + (A - B - B^2) \cdot Z - A \cdot B = 0 \quad (\text{Eq. 4.8})$$

onde Z é o factor de compressibilidade e A e B são funções da pressão e da temperatura.

$$A = \frac{a \cdot \alpha(T) \cdot P}{R^2 \cdot T^2} \quad (\text{Eq. 4.9})$$

$$B = \frac{b \cdot P}{R \cdot T} \quad (\text{Eq. 4.10})$$

Soave propôs, uma função $\alpha(T_r, \omega)$ para todas os compostos puros tendo em conta, as vantagens de utilizar o conceito de factor acêntrico de *Pitzer* [93]. Isto permitiu uma melhoria no ajuste do modelo para temperaturas supercríticas.

Este modelo é bom para prever o equilíbrio líquido-vapor, mas não a prever a densidade de líquido.

4.1.1.2 Equação de Peng-Robinson

Esta equação de estado é também uma variante da equação de *Van der Waals*, que foi obtida em 1976, por *Ding Yu Peng* e por *Donald B. Robinson*. Esta equação permite uma melhor previsão da densidade de líquidos, ao contrário da equação de *Soave-Redlich-Kwong*, tendo sido esta a principal motivação para a sua criação. No entanto, esta equação não consegue descrever o comportamento volúmico dos compostos, em torno do ponto crítico.

Esta equação rapidamente se tornou numa das mais populares em muitas indústrias, especialmente na indústria do petróleo e do gás [94]. Esta equação não apresenta novos parâmetros, em relação à equação de *Van der Waals*, mas apresenta duas grandes modificações [95]. Em primeiro lugar e tal com *Soave*, o parâmetro a foi definido como uma função dependente da temperatura, através de uma função α . Como já foi referido em cima, a função α vai depender dos valores da temperatura crítica e do factor acêntrico de *Pitzer*.

A segunda modificação está relacionada com o factor de compressibilidade Z . *Peng* e *Robinson* descobriram que o factor de compressibilidade da equação de *Soave-Redlich-Kwong*, que era igual a $\frac{1}{3}$, não representava o valor típico para a maioria dos hidrocarbonetos, tabela 4.4. Eles propuseram que esse valor fosse de 0,3074, que era mais próximo do valor dos hidrocarbonetos típicos.

Tabela 4.4 – Factores de compressibilidade críticos de *n*-parafinas [96].

Composto	Factor de Compressibilidade (Z_c)
C ₁	0,288
C ₂	0,285
C ₃	0,281
nC ₄	0,274
nC ₅	0,251
nC ₆	0,260
nC ₇	0,263
nC ₈	0,259
nC ₉	0,260
nC ₁₀	0,247

A equação de Peng-Robinson apresenta um segundo parâmetro, b , que é função da temperatura e pressão críticas. De uma forma geral, com esta equação, podemos estabelecer as seguintes conclusões:

- Os parâmetros devem ser expressos em termos de propriedades críticas, como a temperatura e a pressão, bem como o factor acêntrico de *Pitzer*;
- O modelo deve apresentar um melhor desempenho, comparado com o modelo anterior, na vizinhança do ponto crítico, nomeadamente quanto ao cálculo do factor de compressibilidade e da densidade de líquido;
- Nas regras de misturas não se deve empregar mais de um coeficiente de interação binário. Este coeficiente deve ser independente da temperatura, da pressão e da composição.

- A equação deve ser aplicável em todos os cálculos de todas as propriedades que envolvam gás natural.

Podemos então representar esta equação da seguinte forma:

$$P = \frac{R \cdot T}{V_m - b} - \frac{a \cdot \alpha(T)}{V_m^2 + 2 \cdot b \cdot V_m - b^2} \quad (\text{Eq. 4.11})$$

Onde:

$$a = 0,457235 \cdot \frac{R^2 \cdot T_c^2}{P_c} \quad (\text{Eq. 4.12})$$

$$b = 0,077796 \cdot \frac{R \cdot T_c}{P_c} \quad (\text{Eq. 4.13})$$

$$\alpha(T) = \left(1 + k \cdot (1 - \sqrt{T_r})\right)^2 \quad (\text{Eq. 4.14})$$

$$k = 0,37464 + 1,54226 \cdot \omega - 0,26992 \cdot \omega^2 \quad (\text{Eq. 4.15})$$

$$T_r = \frac{T}{T_c} \quad (\text{Eq. 4.16})$$

Podemos reescrever a equação 4.11 de forma a obtermos uma equação cúbica, ou seja, equação 4.17.

$$Z^3 - (1 - B) \cdot Z^2 + Z \cdot (A - 2 \cdot B - 3 \cdot B^2) - (A \cdot B - B^2 - B^3) = 0 \quad (\text{Eq. 4.17})$$

onde Z é o factor de compressibilidade e A e B são funções da pressão e da temperatura.

$$A = \frac{a \cdot \alpha(T) \cdot P}{R^2 \cdot T^2} \quad (\text{Eq. 4.18})$$

$$B = \frac{b \cdot P}{R \cdot T} \quad (\text{Eq. 4.19})$$

De referir ainda que, ambas as equações apresentam valores semelhantes no cálculo de entalpias e que para hidrocarbonetos mais pesados, são pouco precisas, nomeadamente por causa do comportamento volúmico desses compostos. Para resolver esse problema podemos utilizar uma modificação às equações iniciais, que foi proposta por *Peneloux* e por *Pauzy* em 1982, mas para a simulação no presente trabalho, essa modificação não será necessária [92].

Depois da descrição de ambos os modelos a avaliar, podemos escolher com base nas figuras 4.2 a 4.8, o modelo de *Peng-Robinson*, como o *fluid package* a utilizar na simulação.

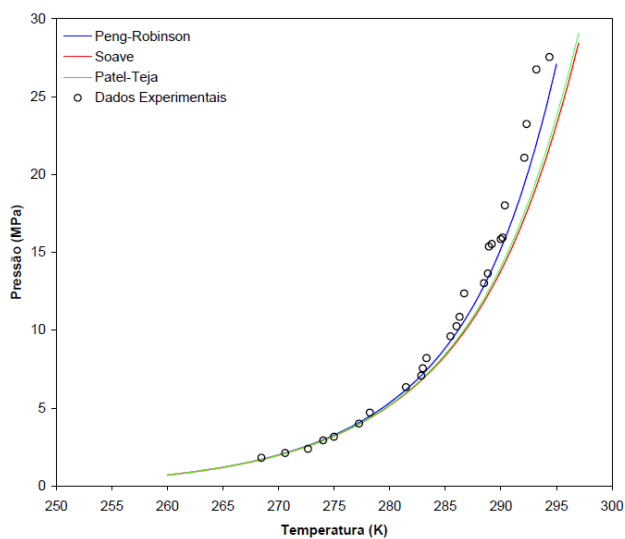


Figura 4.2 – Representação dos fluid packages a utilizar para o metano [97].

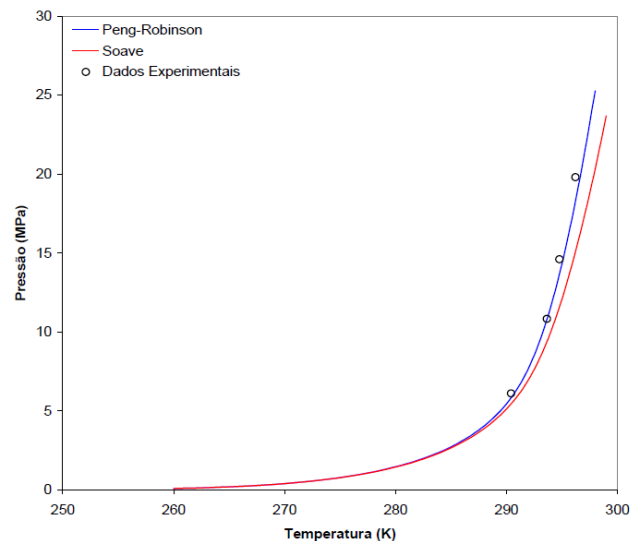


Figura 4.3 – Representação dos fluid packages a utilizar para o gás natural [97].

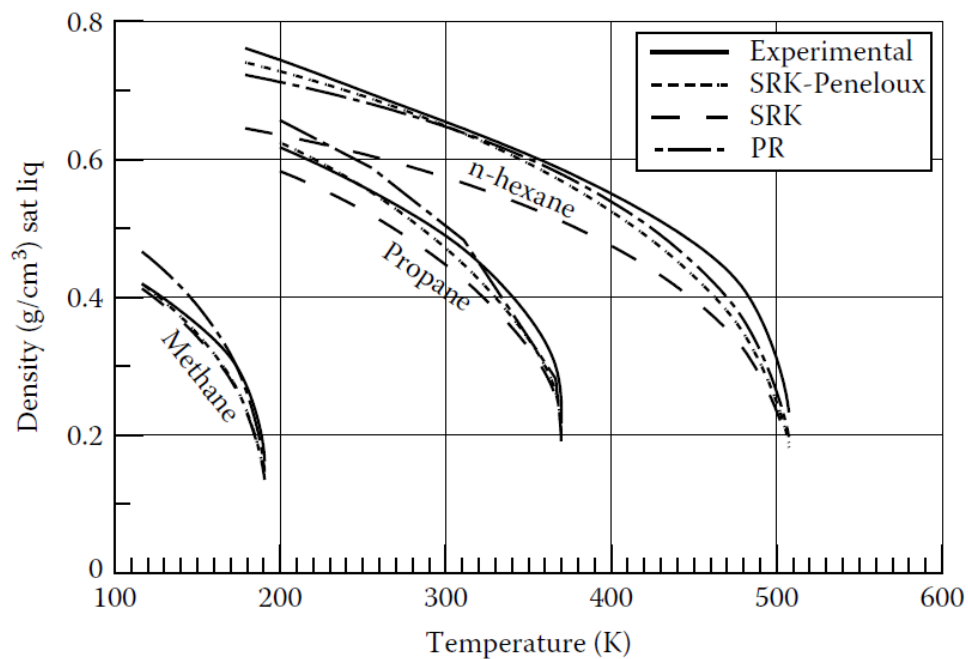


Figura 4.4 – Representação dos fluid packages a utilizar para o metano, o propano e o n-hexano [96].

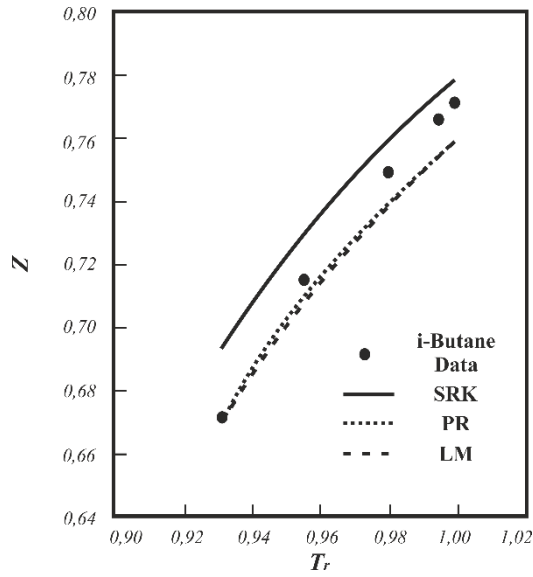


Figura 4.5 – Representação dos fluid packages a utilizar para o isobutano, para o factor de compressibilidade [98].

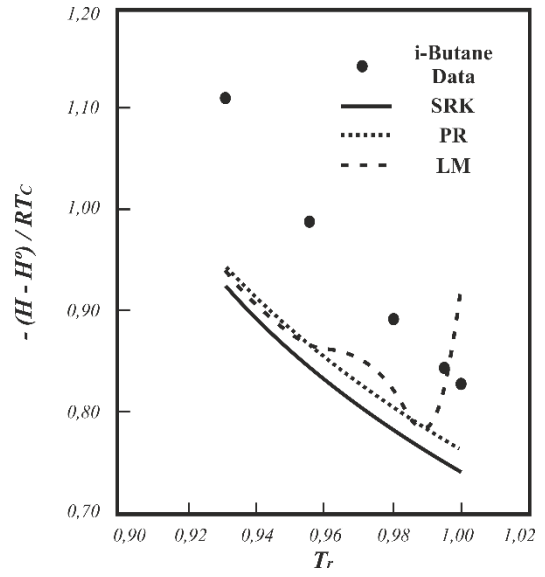


Figura 4.6 – Representação dos fluid packages a utilizar para o isobutano, para a entalpia [98].

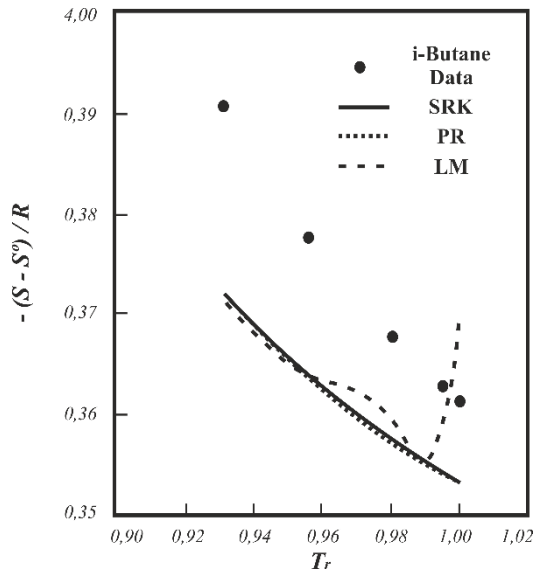


Figura 4.7 – Representação dos fluid packages a utilizar para o isobutano, para a entropia [98].

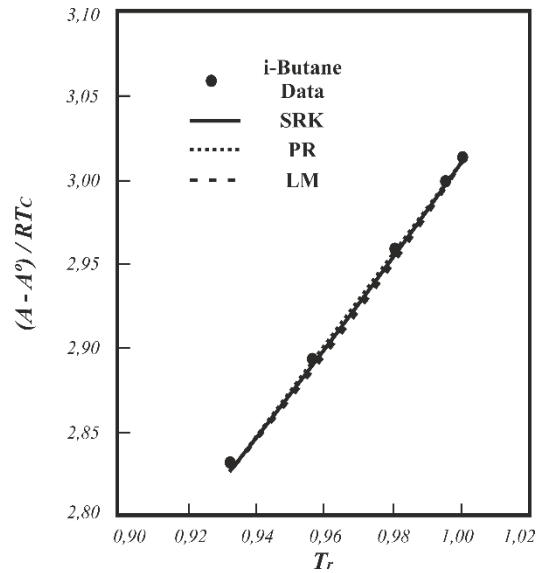


Figura 4.8 – Representação dos fluid packages a utilizar para o isobutano, para a energia de Helmholtz [98].

Ao iniciamos o HYSYS e criarmos um novo caso estudo, surge a janela do *Simulation Basic Manager*, figura 4.9. Esta janela permite a selecção dos compostos a utilizar na simulação, a escolha do *fluid package* que melhor se adequa ao nosso processo, figura 4.10, entre outras coisas. De realçar que é nesta janela que se introduzem, caso o processo necessitasse, as reacções químicas necessárias ou os composto denominados hipotéticos.

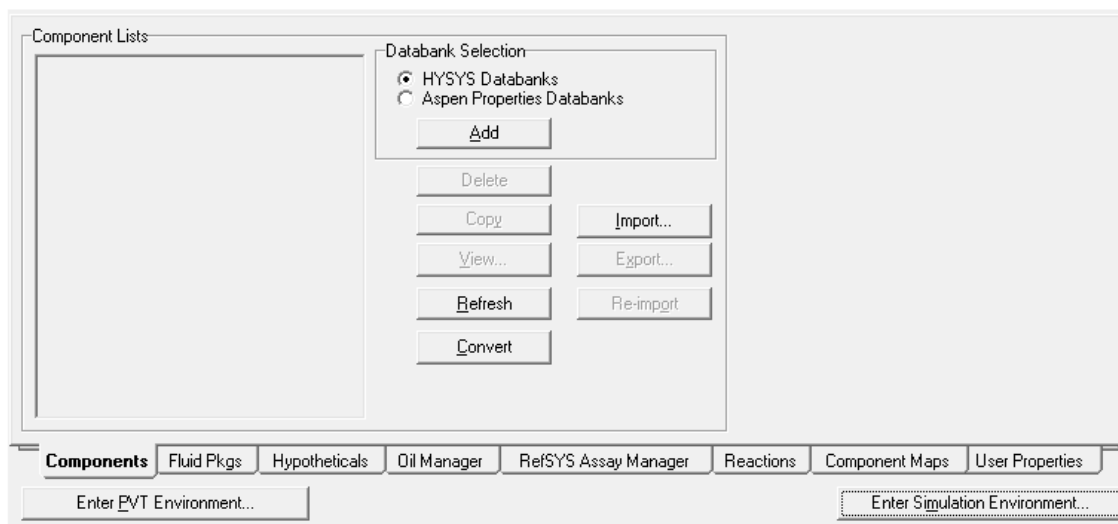


Figura 4.9 – Selecção dos componentes do processo.

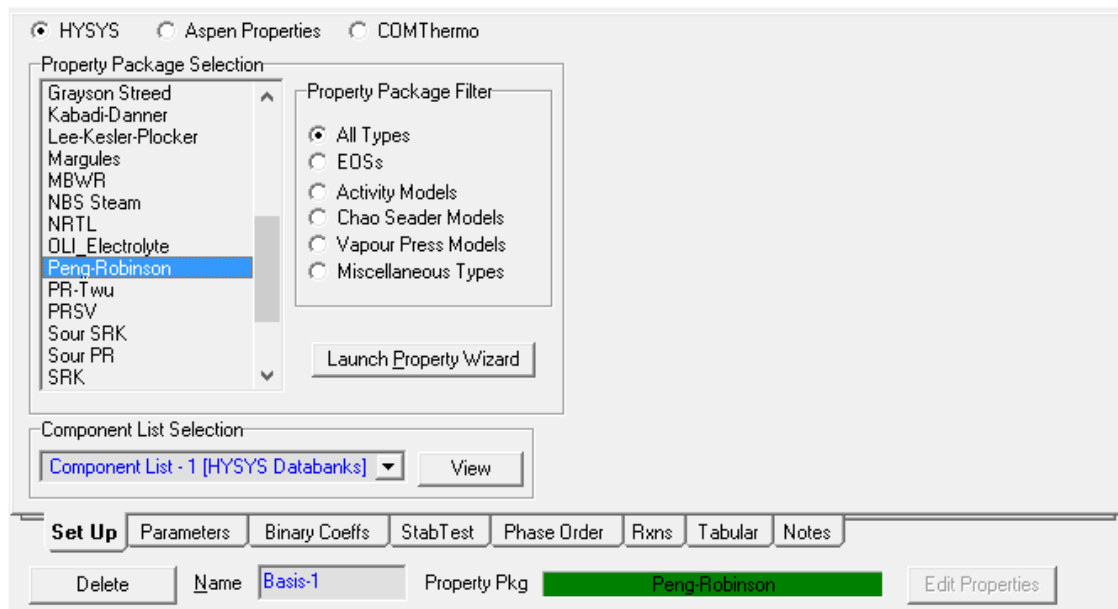


Figura 4.10 – Selecção do fluid package a utilizar na simulação.

Após a introdução dos componentes e a selecção do *fluid package* entramos no ambiente de simulação ou PFD, figura 4.11. No *Process Flow Diagram* é possível construir o processo a ser simulado e optimizá-lo.

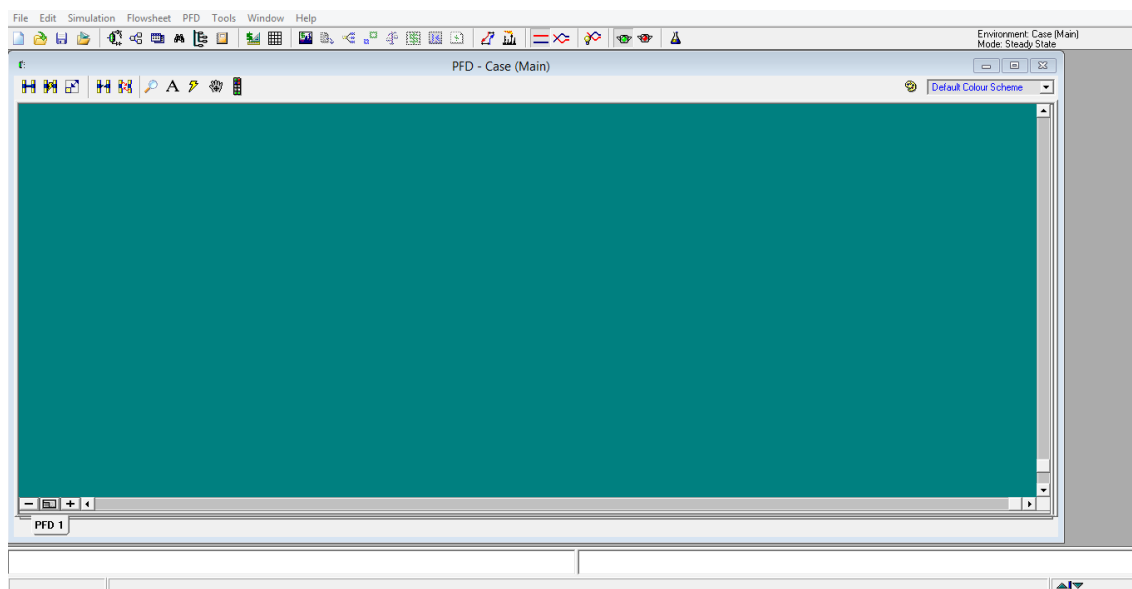


Figura 4.11 – *Process flow diagram de implementação da simulação.*

A simulação do terminal vai ser repartida em dois processos: o processo de recepção de etileno e de propileno, pois ambos os sistemas se encontram interligados e o processo de recepção de 1,3-butadieno. O primeiro sistema encontra-se representado na figura 4.12 e 4.13 e o segundo, na figura 4.14. Dentro da recepção de etileno, encontra-se o processo de liquefacção, que está representada na figura 4.15.

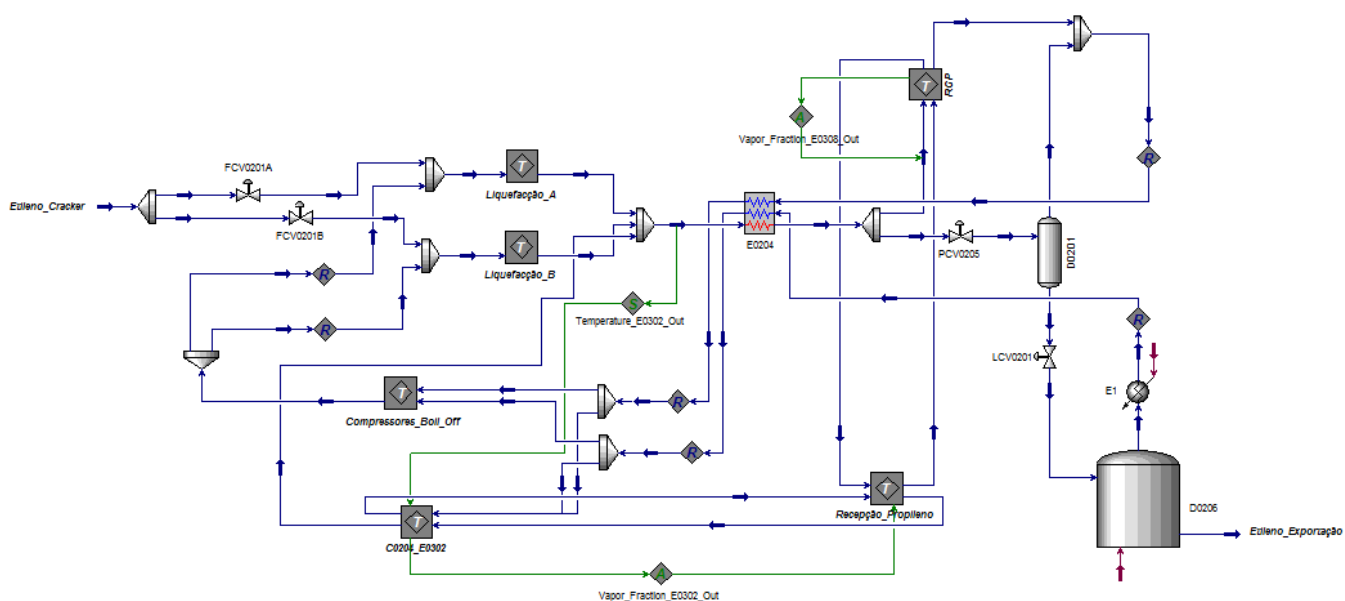


Figura 4.12 – *Process flow diagram da recepção de etileno e de propileno.*

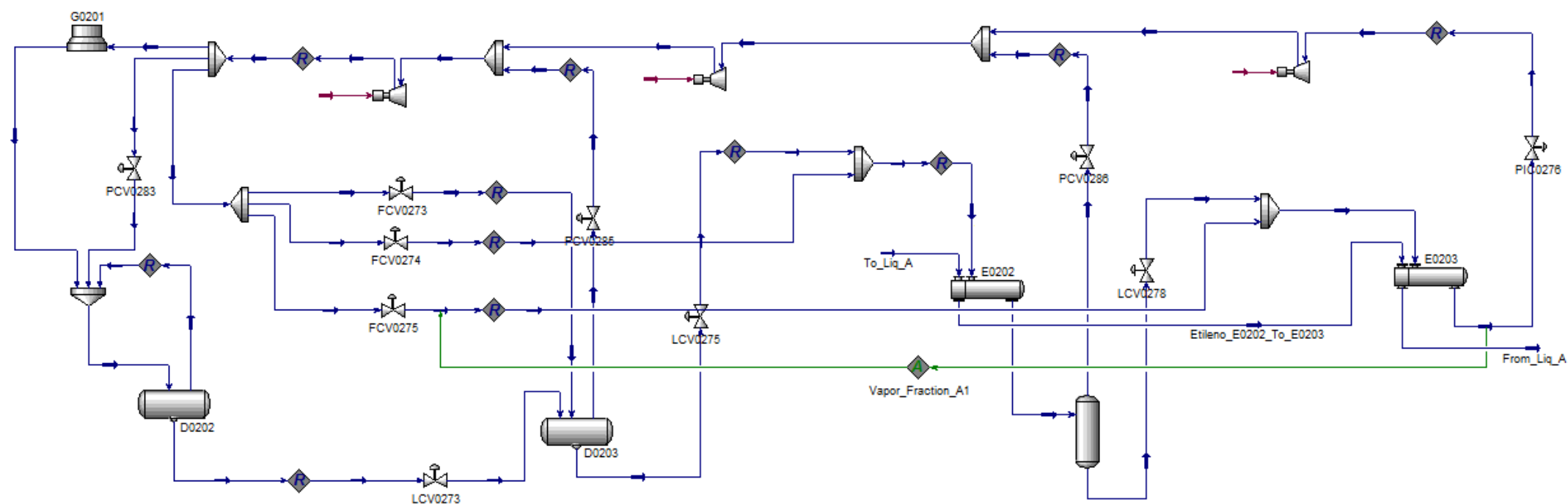


Figura 4.15 – Process flow diagram da liquefacção na recepção de etileno.

4.2 Implementação das Unidades de Operação

Para que a simulação se comporte de forma semelhante ao processo real, tiveram de ser admitidas algumas definições nos equipamentos utilizados. Nesta secção do capítulo 4, irão ser descritos os pressupostos considerados para os seguintes equipamentos e funções do HYSYS:

- Compressores;
- *Coolers*;
- Permutadores de Caixa e Tubos;
- Permutadores de Placas;
- *Adjusts*;
- *Sets*;
- Reciclos.

Os dados de *design* para a construção da simulação, foram obtidos de várias fontes: o balanço de massa ao circuito de recepção de etileno e de propileno, bem como, as condições definidas nos *data sheets* de processo desse circuito, foram elaborados pela empresa *Constructions Métalliques de Provence* e pertencem ao projecto de construção do terminal portuário. As condições definidas nos *data sheets* dos permutadores E0 306 e E0 307, foram elaborados pela empresa *Technip* e pertencem ao projecto de *revamping* dos compressores de *boil off* de propileno. As condições definidas no *data sheet* do permutador E0 308, foram também elaboradas pela empresa *Technip*, mas pertencem a um projecto diferente do anterior. Este permutador enquadra-se no projecto de RGP de terceira fase, que foi feito para o *steam cracker*.

Por último, temos as condições definidas nos *data sheets* do processo de armazenamento de 1,3-butadieno, que foram feitas pela empresa *Linde* e que fazem parte do projecto de construção da unidade de extracção de butadieno do complexo.

A construção desta simulação teve em conta, que nos casos em que tenhamos de alterar as condições de alimentação às unidades, não fosse necessário ter de efectuar correcções na simulação das mesmas. No entanto, existem duas excepções: as liquefacções e o circuito de refrigeração de 1,3-butadieno, com propileno.

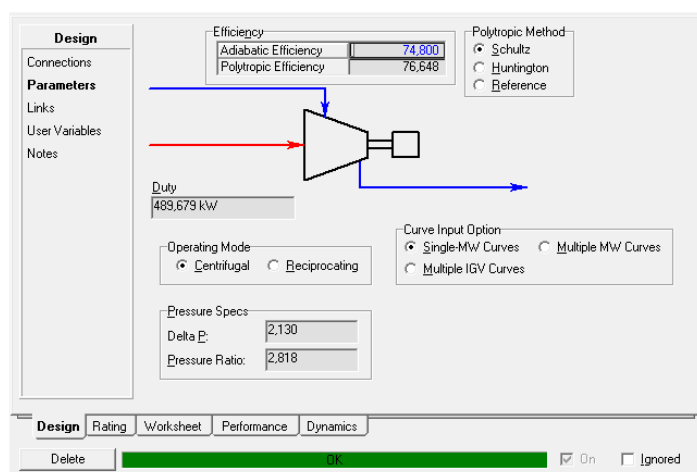
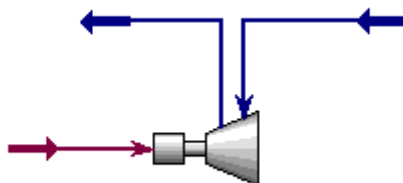
Para as liquefacções é necessário proceder-se à remoção da ligação da corrente, entre a função de reciclo, a seguir ao terceiro andar dos compressores centrífugos e o tê, antes do aero-arrefecedor. Isto para que possa ser fixado um caudal de propileno no sistema, pois caso sejam alteradas as condições de alimentação do etileno aos permutadores das liquefacções, o sistema vai aumentar o caudal de propileno, de forma excessiva, até que ocorra a convergência do mesmo. Logo como na realidade isso não acontece, temos de desconectar a ligação e fixar um caudal e uma temperatura. Depois de ocorrer a convergência, ligamos de novo a corrente.

Para o circuito de refrigeração de 1,3-butadieno, com propileno é necessário a remoção da ligação da corrente, entre a função de reciclo, por baixo do *drum* de aspiração do compressor alternativo e o tê, antes da alimentação aos permutadores de subarrefecimento do 1,3-butadieno. Isto porque ao ser feita uma alteração na alimentação, o sistema de refrigeração, apresenta problemas de convergência na pressão e na entalpia da corrente de saída, do *drum* de aspiração do compressor.

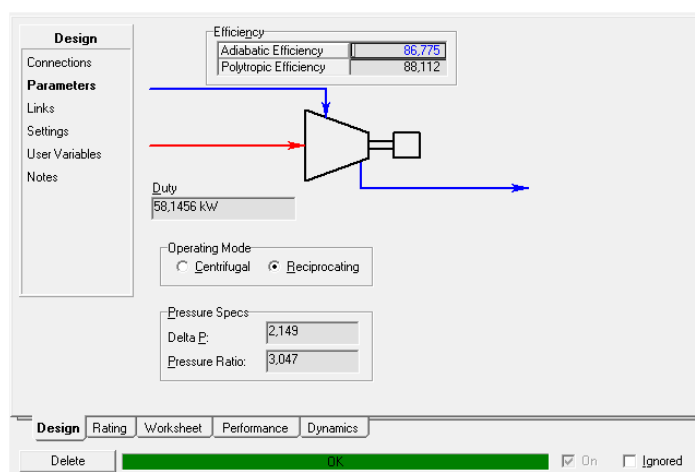
Para que estes problemas não ocorram, temos de desconectar a corrente, definir-lhe uma pressão e um caudal, acionar os três *adjusts* até ocorrer a convergência e por fim, voltar a ligar a corrente.

4.2.1. Compressores Centrífugos e Alternativos

Na simulação vamos ter dois tipos de compressores: centrífugos e alternativos, encontrando-se na figura 4.16 como se selecciona no HYSYS o tipo de compressor.



a)



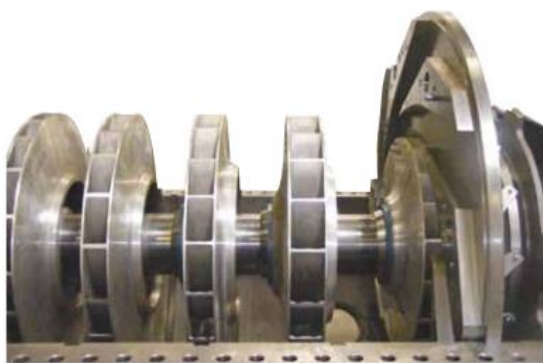
b)

Figura 4.16 – Selecção do tipo de compressor no HYSYS: a) centrífugo e b) alternativo.

Ao compararmos ambas as janelas do HYSYS podemos ver que para os compressores centrífugos, é apresentado uma secção para o método politrópico e outra, para a selecção da curva do compressor. Para o presente trabalho não foi possível obter-se os dados da curva do compressor C0 202 e teve-se que optar pela curva genérica, fornecida pelo HYSYS. Quanto ao método utilizado, foi utilizado o método mais usual para o cálculo do expoente politrópico, ou seja, o método de *Schultz*, que se encontra descrito em seguida.

No painel do lado esquerdo encontram-se vários separadores, dos quais, é de referir o separador *Links*, visto que no caso do compressor centrífugo, os vários andares encontram-se interligados. Isto porque, como podemos ver na figura 4.17 a), os compressores centrífugos são compostos por um rotor ou eixo rotacional e por *impellers*, que são os componentes rotativos, onde ocorre a compressão. Estes estão interligados pelo rotor e rodam todos à mesma velocidade.

No caso dos compressores alternativos, nomeadamente os compressores de deslocamento positivo, a velocidade nos vários andares de compressão, não é a mesma, pois como podemos ver na figura 4.18 b), as câmaras onde estão os pistões encontram-se separadas fisicamente, logo não se ligam os andares no HYSYS.

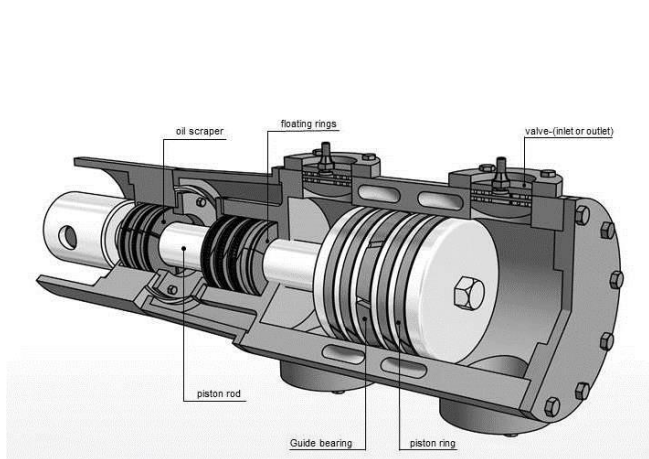


a)

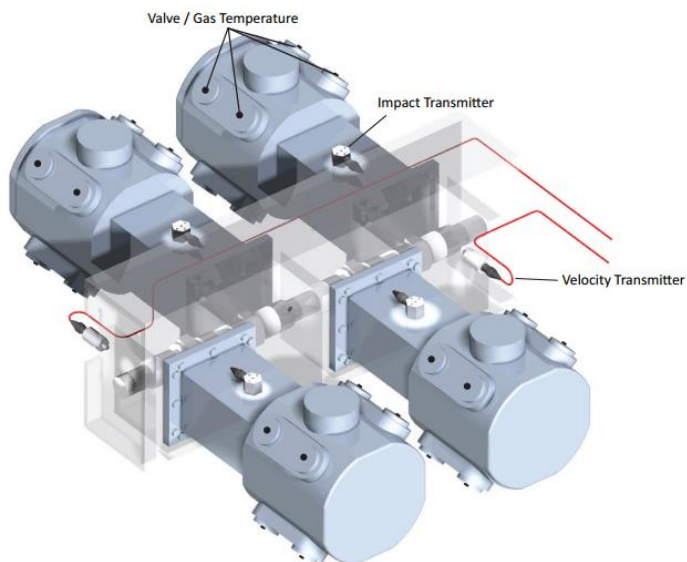


b)

Figura 4.17 – Componentes do compressor centrífugo: a) rotor e impellers fechados e b) corpo do compressor [99].



a)



b)

Figura 4.18 – Componentes do compressor alternativo: a) pistão e b) corpo do compressor [100] [101].



Figura 4.19 – Representação real dos compressores alternativos, com drums anti-pulsatórios.

4.2.1.1. Método de Schultz

O valor do índice politrópico n pode ser estimado através de um método, tendo-se escolhido o método de *Schultz*, que será descrito de seguida.

O método de *Schultz* baseia-se em duas funções gerais de compressão, a X e a Y , que se baseiam no factor de compressibilidade Z .

$$X = \frac{T}{V} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P - 1 \quad (\text{Eq. 4.20})$$

$$Y = -\frac{P}{V} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (\text{Eq. 4.21})$$

As figuras 4.20 e 4.21 contêm a representação gráfica destas duas funções, em função da temperatura e pressão reduzida.

Com a determinação destas duas funções, podemos obter o índice politrópico através da equação 4.22.

$$n = \frac{1}{Y - m \cdot (1 - X)} \quad (\text{Eq. 4.22})$$

A variável m vai depender do tipo de processo, ou seja, no caso de uma compressão usamos a equação 4.23 e no caso de uma expansão, temos a equação 4.24.

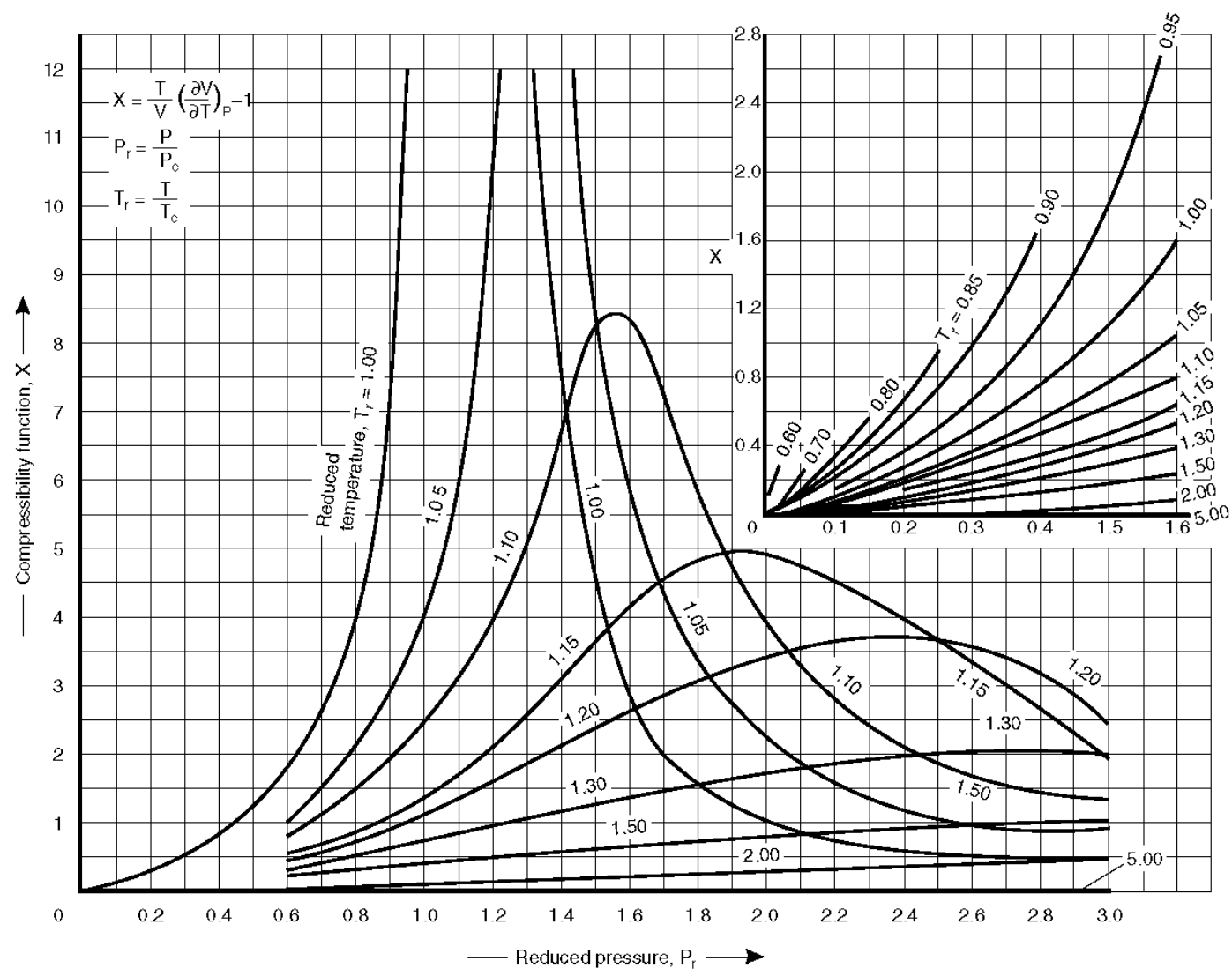


Figura 4.20 – Representação da função de compressão generalizada X [83].

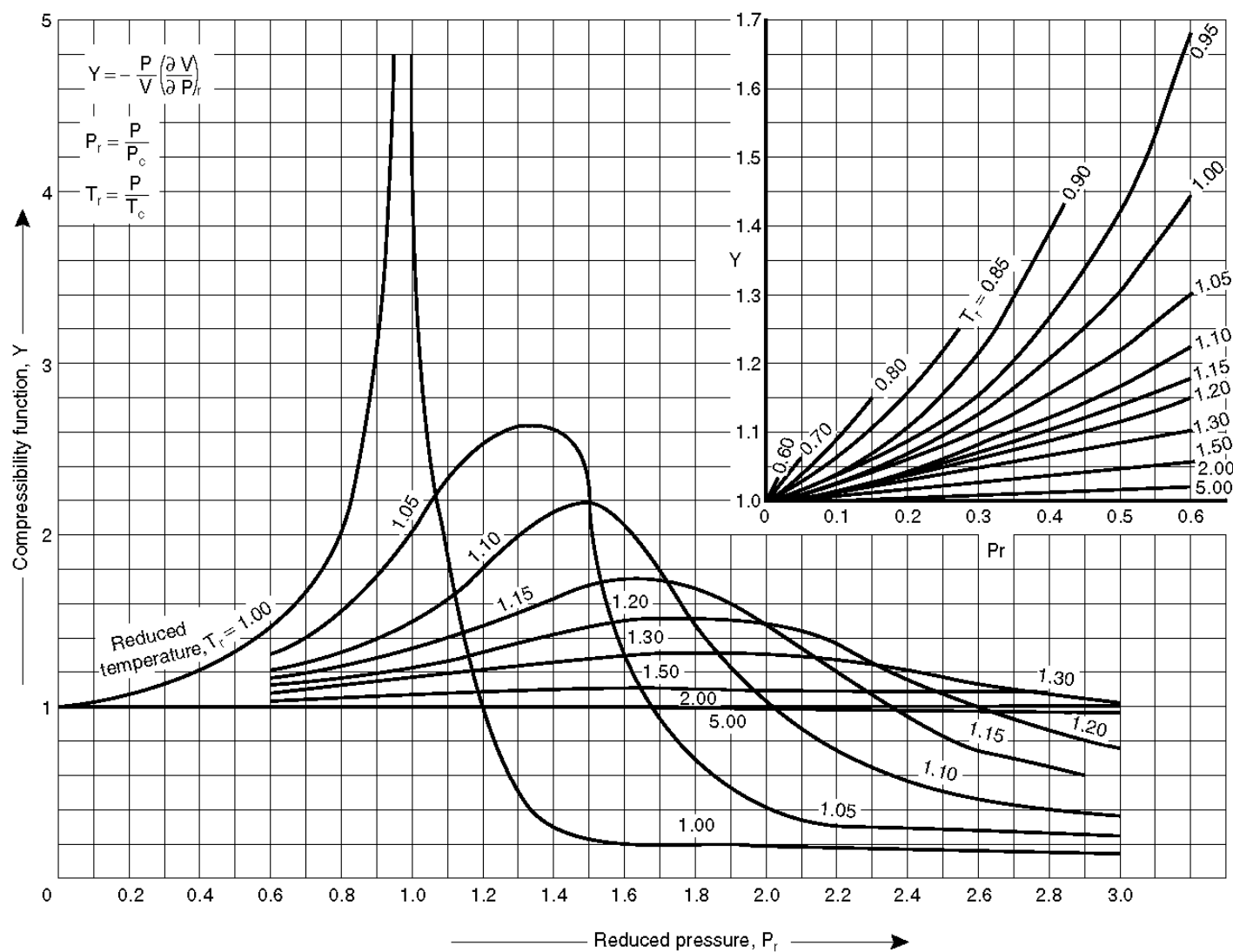


Figura 4.21 – Representação da função de compressão generalizada Y [83].

$$m = \frac{Z_{avg} \cdot R}{C_p} \cdot \left(\frac{1}{\eta_{polit.}} + X \right) \quad (Eq. 4.23)$$

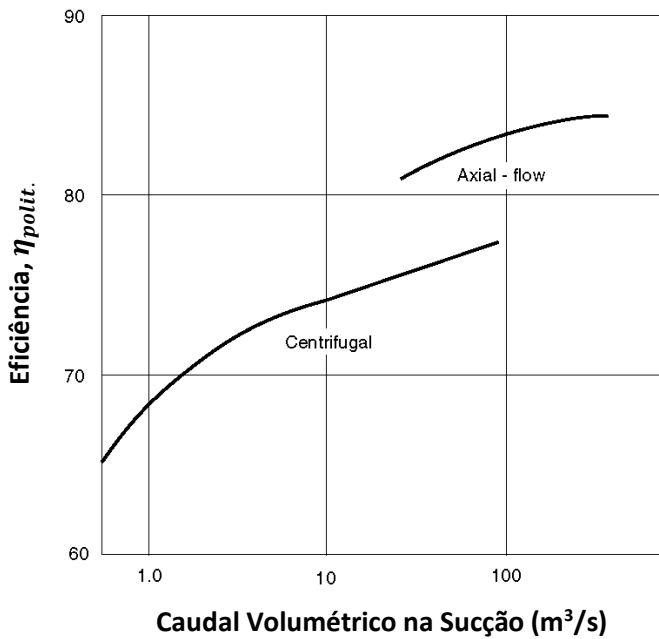
$$m = \frac{Z_{avg} \cdot R}{C_p} \cdot (\eta_{polit.} + X) \quad (Eq. 4.24)$$

No caso de termos uma compressão, podemos escrever a equação 4.23 em ordem às funções X e Y , ou seja, a equação 4.25 e com isso simplificamos a equação 4.24, obtendo a equação 4.26.

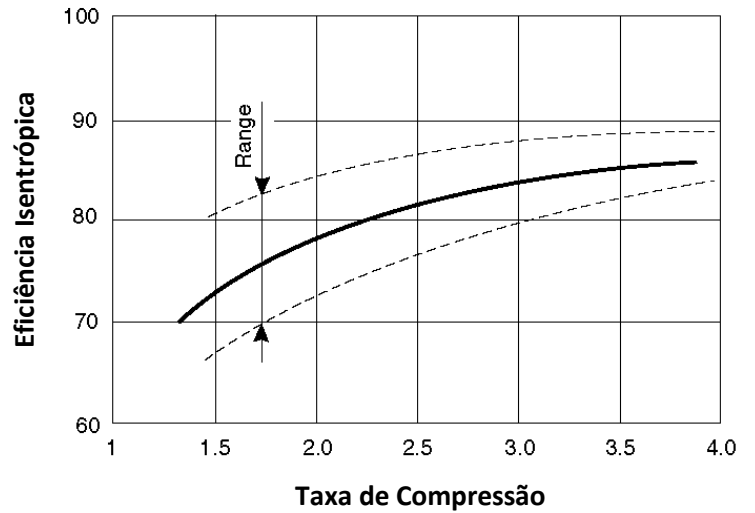
$$m = \frac{k-1}{k} \cdot \left(\frac{1}{\eta_{polit.}} + X \right) \cdot \frac{Y}{(1+X)^2} \quad (Eq. 4.25)$$

$$n = \frac{1+X}{Y \cdot \left[\frac{1}{k} \cdot \left(\frac{1}{\eta_{polit.}} + X \right) - \left(\frac{1}{\eta_{polit.}} - 1 \right) \right]} \quad (Eq. 4.26)$$

No caso de não sabermos a eficiência politrópica, podemos utilizar o gráfico da figura 4.22 a) para estimá-la. A figura 4.23 representa o factor de compressibilidade, que podemos utilizar em algumas das equações anteriores.



a)



b)

Figura 4.22 – Representação da eficiência politrópica e isentrópica: **a)** em função do caudal e **b)** da taxa de compressão [83].

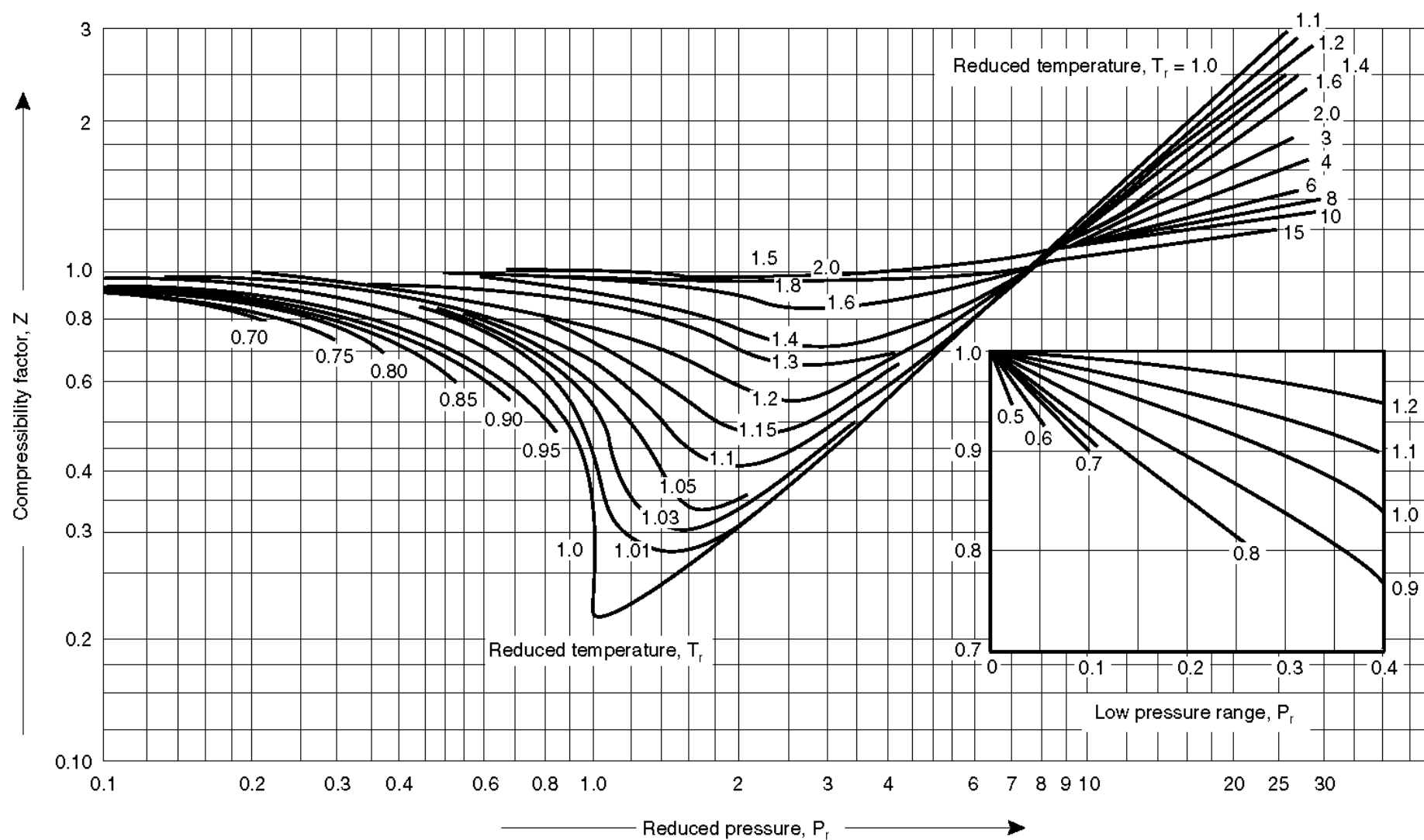


Figura 4.23 – Representação do factor de compressibilidade de gases [83].

As eficiências politrópicas para os compressores alternativos foram obtidas através da atribuição de valores à eficiência adiabática, até que a temperatura de compressão fosse igual à temperatura de compressão de *design*, ou no caso real, à temperatura real de compressão. Podemos fazer este procedimento, porque sabemos as pressões de operação e as temperaturas de aspiração, que se encontram nas tabelas 4.5 e 4.6, para o caso do compressor C0 202 e C0 203, respectivamente.

Para as eficiências, no caso real, dos andares do compressor C0 202, teve-se que assumir que a eficiência do primeiro e do segundo andares era a mesma e ajustar, com a temperatura de compressão do terceiro andar. Isto porque, na realidade não existe instrumentação para a compressão interna do primeiro e segundo andares, desse mesmo compressor. De referir também, que os valores obtidos foram ajustados para que o consumo do compressor, fosse semelhante na simulação do caso real e na realidade.

Para se calcular as eficiências do caso de *design* do compressor C0 202, foi usada a folha de dimensionamento do compressor, onde constava que esse mesmo compressor tinha uma eficiência politrópica média de 76 % e simulando com as condições de *design*, puderam-se obter as temperaturas internas de compressão dos andares. Em seguida, construiu-se a simulação das liquefacções e arbitraram-se valores de eficiência adiabática, até que as temperaturas de compressão internas fossem iguais, às calculadas com a eficiência politrópica média.

Na simulação do compressor C0 202, as aspirações externas de segundo e terceiro andares do compressor centrífugo, tiveram que ser representadas com misturadores. Nesses misturadores, foi especificado que a pressão de saída era sempre a mais baixa, porque na realidade um gás tem sempre a tendência a deslocar-se para uma região de menor pressão.

Tabela 4.5 – Dados de design para o cálculo das eficiências politrópicas do compressor C0202.

	Entrada		Saída	
	Pressão (psia)	Temperatura (°C)	Pressão (psia)	Temperatura (°C)
1º Andar	17,00	-42,90	47,90	9,98
2º Andar	47,90	2,41	121,50	52,40
3º Andar	121,50	43,46	286,20	94,17

A azul encontram-se as temperaturas a ajustar no HYSYS.

Tabela 4.6 – Dados de design para o cálculo das eficiências politrópicas do compressor C0203.

	Entrada		Saída	
	Pressão (psia)	Temperatura (°C)	Pressão (psia)	Temperatura (°C)
1º Andar	14,61	-43,90	46,41	21,90
2º Andar	45,50	-15,00	175,06	64,80
3º Andar	169,98	37,80	327,79	82,25

A azul encontram-se as temperaturas a ajustar no HYSYS.

Na tabela 4.6, a temperatura de entrada do terceiro andar é conhecida porque existe um *intercooler* entre o segundo e o terceiro andar do compressor de *boil off*.

Em quase todos os compressores alternativos, à excepção do compressor C0 601 + R, que pertence ao ciclo de refrigeração de 1,3-butadieno, foram colocados *drums* na aspiração e compressão, ou seja, antes e depois dos andares dos compressores. Isto porque na realidade, tanto os compressores de *boil off* de etileno, C0 203 e C0 204, ou o compressor de *boil off* de propileno, C0 301, apresentam esse mesmos *drums*, com o intuito de controlar o *surge*, sendo denominados de *drums anti-surge*.

O HYSYS, no caso dos *drums*, obriga a que sejam colocadas uma corrente de líquido e uma corrente de gás, logo teve-se que colocar um misturador, juntando ambas as correntes de modo a obtermos a corrente de entrada do andar do compressor. Mais uma vez, estes misturadores, tal como os do compressor centrífugo, tiveram de ser especificados para a pressão mais baixa.

Qualquer sistema que englobe um compressor apresenta protecções a esse mesmo compressor, sendo essas denominadas de *kickbacks*. Os *kickbacks* apresentam uma válvula de controlo que abre quando a compressão do respectivo andar, começa a ser demasiado baixa.

Na realidade, quando se faz o arranque do compressor, os *kickbacks* estão todos abertos para se poder aumentar a pressão de descarga, mas ao longo do tempo, essa mesma pressão vai aumentando e os *kickbacks* vão fechando. Com base nisto, nos compressores simulados, os *kickbacks* encontram-se fechados. A única excepção é o *kickback* do primeiro andar do compressor C0 202, pois este garante que o permutador E0 203, tenha caudal suficiente para que ocorra o subarrefecimento do etileno. Na simulação esse caudal é garantido através de uma função *adjust*, que será explicada mais há frente no presente trabalho.

4.2.2. Permutadores e Coolers

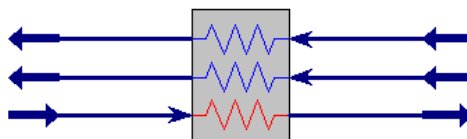
Na simulação foi utilizado um permutador de placas, o E0 204 e permutadores de caixa e tubos, para os permutadores mais importantes no terminal. Para os permutadores de arrefecimento entre andares de compressão, para o permutador de subarrefecimento de propileno, E0 307 e para o condensador, E0 306, foram usados *coolers*. Os permutadores de arrefecimento entre andares de compressão usam água de arrefecimento e os outros dois, utilizam água salgada, para o arrefecimento dos produtos.

Estes permutadores foram designados como *coolers*, porque para o presente trabalho, não seria interessante o cálculo do caudal de água para o respectivo arrefecimento, podendo este, ser obtido por água de arrefecimento, água glicolizada ou água salgada. Mais há frente serão especificados os parâmetros utilizados nos *coolers*.

No permutador de placas E0 204, figura 4.24, ocorre o subarrefecimento do etileno proveniente das liquefacções. Neste permutador vamos ter uma corrente quente, que designada como a corrente que vai arrefecer e duas correntes frias, que vão corresponder às correntes que recebem o calor da corrente quente. Para o HYSYS, a corrente quente é representada a vermelho, enquanto que as frias, são representadas a azul.

Em seguida podemos seleccionar as especificações para cada corrente, como por exemplo o ΔT , os graus de *subcooling*, os graus de *superheating*, a razão de caudais, a diferença de temperatura média logarítmica (LMTD) ou o coeficiente global de transferência de calor, figura 4.24 a).

No permutador simulado, não é necessário a introdução de mais especificações, pois por defeito, o HYSYS já coloca que o balanço energético final tem de ser zero, pois o calor que é libertado da corrente quente é absorvido pelas correntes frias. Não é preciso a imposição de ΔT , porque as temperaturas das correntes frias são mantidas mais ou menos, constantes. Isto porque, a corrente fria proveniente do *boil off* do tanque de armazenamento, é controlada pela válvula de controlo LCV0201 e a corrente fria proveniente do *flash drum*, é controlada pela válvula de controlo PCV0205.



A interface mostra a aba 'Design' com a sub-aba 'Specifications'. O 'Solver' está configurado com Tolerance de 1.000e-05, Current Error de 9.863e-14, Maximum Iterations de 50, Iteration de 0, Unknown Variables de 1, Constraints de 1 e Degrees of Freedom de 0. A tabela 'Specifications' contém:

Name	Specified Value	Current Value	Relative Error	Active	Est.
Heat Balance	0.00 kJ/h	-9.4e-008	-0.0000	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

Existem botões 'View...', 'Add' e 'Delete' à direita da tabela.

a)

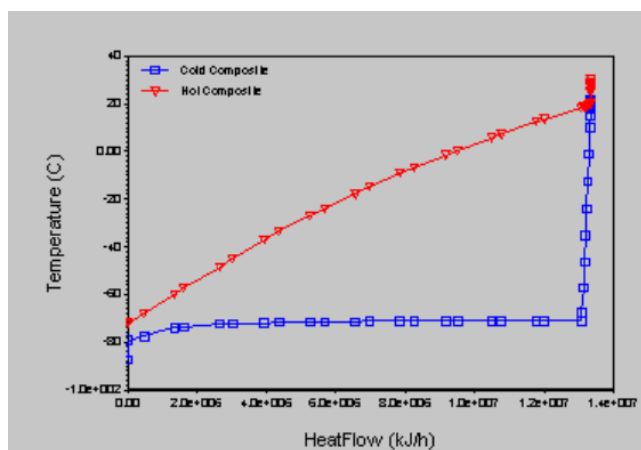
A interface mostra a aba 'Design' com a sub-aba 'Parameters [SS]'. O 'Rating Method' é 'Exchanger Design (Weighted)'. A tabela 'Exchange Details' contém:

Pass Name	Intervals	Dew/Bub pt.	Equilibrate	Step Type	Press. Profile
E0204_In-E0204_Out	10	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	Equal Enthalpy	Const dPdH
Boil_Off_To_E0204-Frx	10	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	Equal Enthalpy	Const dPdH
Flash_To_E0204-From	10	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	Equal Enthalpy	Const dPdH

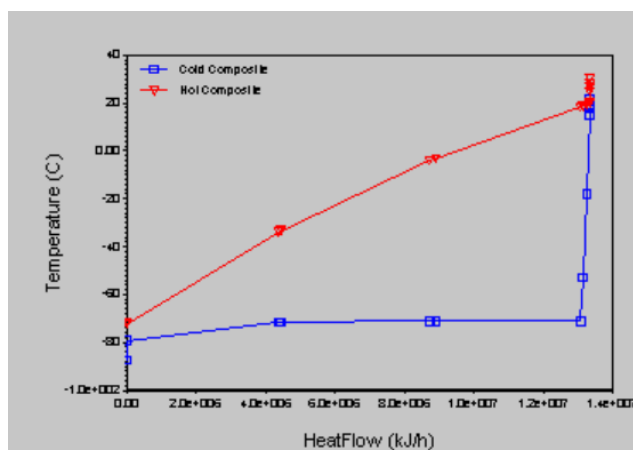
b)

Figura 4.24 – Representação do design do permutador de placas: a) especificações e b) parâmetros.

Na figura 4.24 b) encontram-se os parâmetros do permutador de placas, nestes temos o ponto de orvalho, que no caso de uma simulação no estado dinâmico, vai ajudar na conversão até à temperatura pretendida, figura 4.25, o equilíbrio, que corresponde ao equilíbrio térmico e pode não ser suficiente para se atingir a temperatura pretendida, o tipo de passo, que na simulação foi definido como a entalpia igual, porque assim todos os intervalos terão diferenças entálpicas igual e o perfil de pressão, que foi designado como dP e dH constante, para que a pressão e a entalpia de saída do permutador sejam as definidas, permitindo que o *looping* iterativo se prolongue, até se atingir a convergência.



a)



b)

Figura 4.25 – Relação entre correntes frias e quentes, como exemplo: **a)** com ponto de orvalho e **b)** sem ponto de orvalho.

No caso dos permutadores de caixa e tubos usados, foram especificados alguns parâmetros, como a queda de pressão nos tubos e na caixa e no caso dos permutadores das liquefações, nos permutadores de subarrefecimento de 1,3-butadieno, no E0 308 e no E0 302, a temperatura de saída dos compostos nos tubos.

Nos permutadores E0 203, E0 308 e E0 302 teve-se que utilizar a função *adjust*, para o cálculo do caudal de entrada.

Nestes permutadores e tal como no caso do permutador de placas, não foi necessário admitir nenhuma especificação para as correntes.

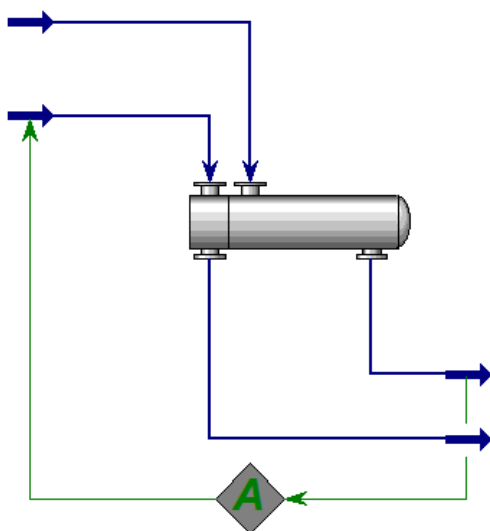


Figura 4.26 – Representação de um permutador de caixa e tubos, com uma função *adjust* no HYSYS.

No caso dos *coolers*, apenas foi definida a queda de pressão e a temperatura de saída.

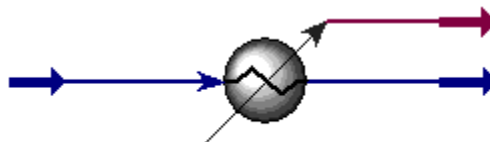


Figura 4.27 – Representação de um cooler no HYSYS.

Dos *coolers* apenas é necessário saber a energia necessária para arrefecer, um determinado produto, com água de arrefecimento, até uma temperatura previamente definida. Isto pois essa energia é necessária para se poder fazer o cálculo do coeficiente de *performance* do sistema.

Nas figuras 4.12 e 4.13 encontram-se representados, o *heater* E1 do ciclo de etileno e o *heater* E1 do ciclo de propileno e as correntes de energia nos tanques de armazenamento, que foram uma tentativa de simular a perda de carga e o perfil de temperatura à saída dos respectivos tanques de armazenamento. No caso da correntes de energia, foram sendo atribuídos valores ao calor, até que o caudal de vaporização se assemelha-se ao caudal de vaporização de *design* ou real.

4.2.3. Funções Lógicas de Operações Unitárias

Existem quatro operações de unidades lógicas, que são muito utilizadas em simulações em estado estacionário, sendo estas o *set*, o *adjust*, o *recycle* e o *balance*. Existe também a função *spreadsheet*, a qual permite regular variáveis de processo, bem como, efectuar operações numéricas com parâmetros assumidos por correntes ou unidades.

Destas cinco funções, apenas a função *balance* não foi usada, sendo que em seguida serão apresentados alguns exemplos, da aplicação dessas mesmas funções.

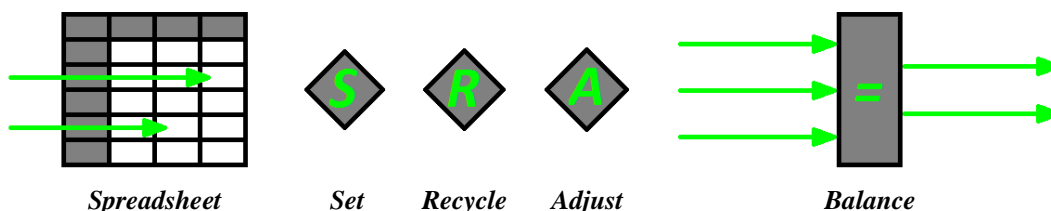


Figura 4.28 – Funções lógicas que podem ser utilizadas no HYSYS.

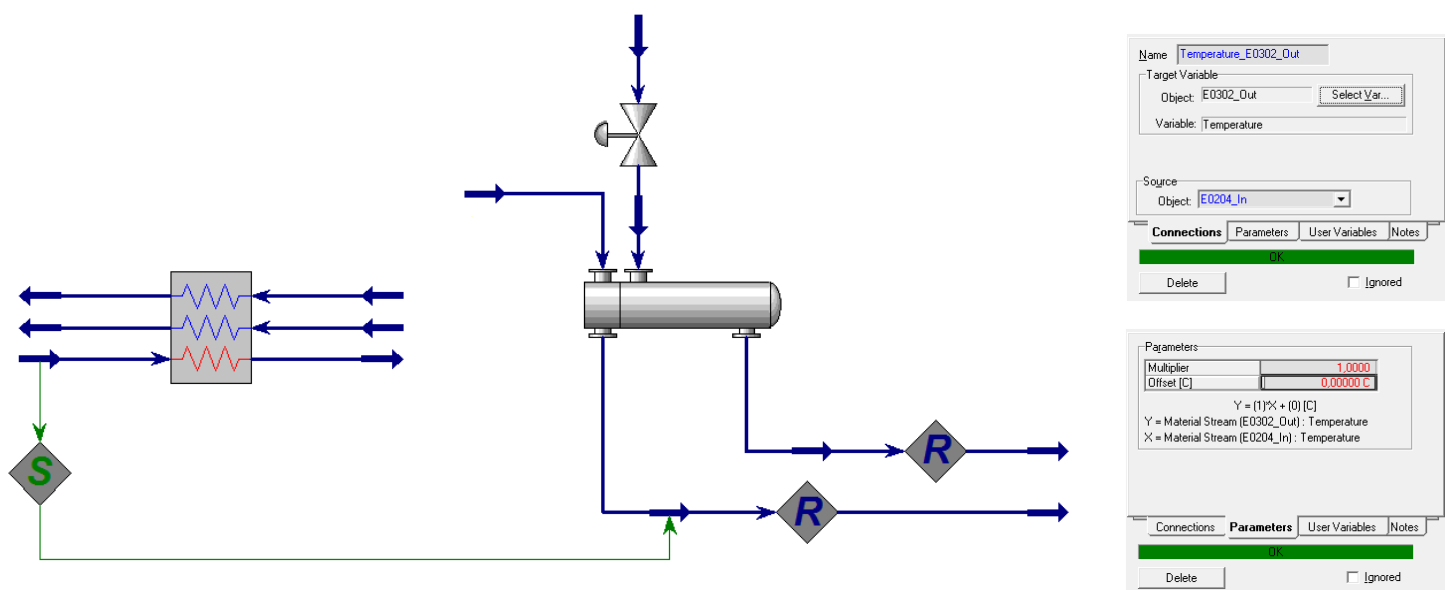


Figura 4.29 – Especificações da função set utilizada no permutador de caixa e tubos, E0 302.

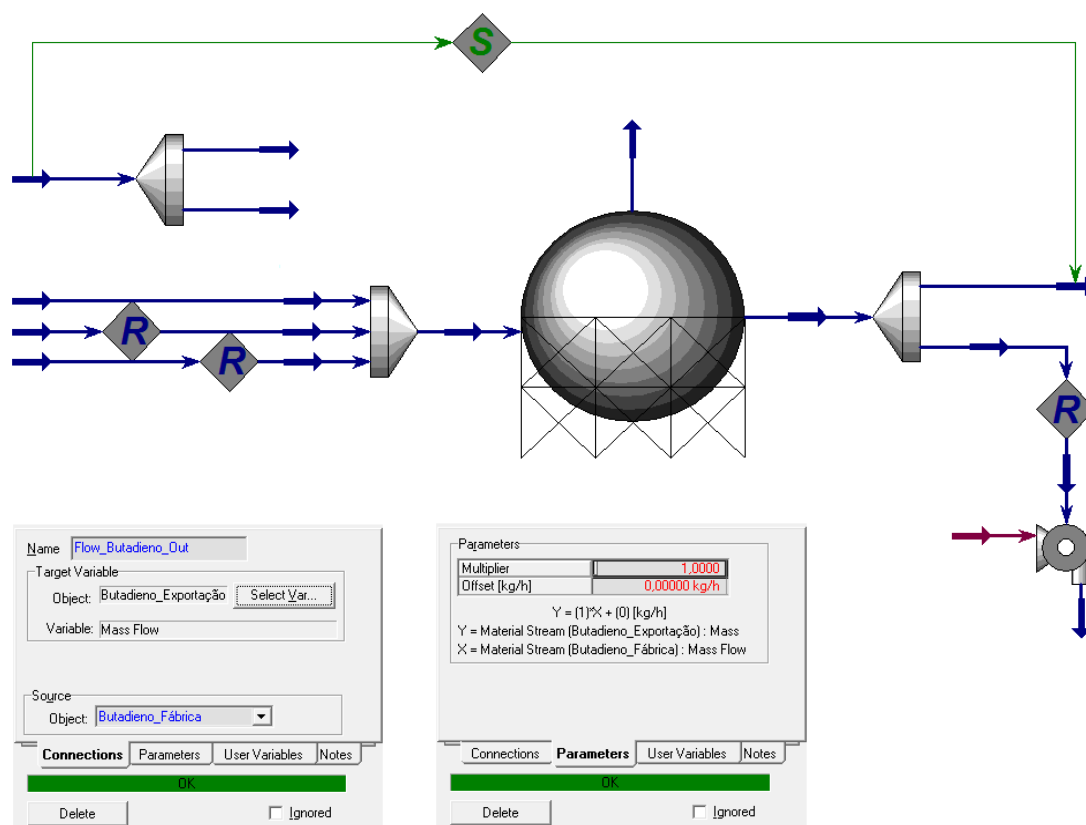


Figura 4.30 – Especificações da função set utilizada na atribuição do caudal de exportação de 1,3-butadieno.

A operação *set* é usada para atribuir um valor numérico a uma dada variável de processo, que no HYSYS é denominada por *target*, a partir de outra variável, que é designada por *source*. Com base nisto é possível fazer-se atribuições de relações de caudais, temperatura, pressão, entre outras variáveis de processo, entre correntes de processo.

Foram definidas duas funções *set* na simulação, como podemos ver na figura 4.29 e 4.30, sendo que uma define a temperatura de saída do permutador E0 302 e a outra, designa o caudal de exportação de 1,3-butadieno, de forma a que a corrente de reciclo, pelo fundo da esfera de armazenamento, possa convergir sem problemas.

Em ambos os parâmetros das funções *set*, foi estabelecido que o *multiplier* era um e que o *offset* era zero, isto porque desta forma é definido que a variável da corrente, designada como *target*, tem o mesmo valor que a variável da corrente *source*. Logo em termos da simulação, estamos a dizer que a temperatura de saída do etileno, do permutador E0 302, tem a mesma temperatura que a corrente de entrada do etileno, no permutador de placas e que o caudal, que chega da unidade de extracção de 1,3-butadieno, é todo enviado para exportação, de modo a que se possa fazer o reciclo do caudal de fundo da esfera de armazenamento.

A operação lógica *adjust* é utilizada em estado estacionário e quando é necessário ajustar uma dada variável independente, até que uma variável dependente comece a tender para um dado valor especificado, ou cumpra uma dada especificação.

Na simulação foram utilizadas funções *adjust*, essencialmente, para se calcular o caudal de entrada de propileno nos permutadores E0 203, E0 302, E0 602, E0 603 e E0 604 e o caudal de entrada de etileno, no permutador E0 308, de modo a que a vaporização da corrente de saída da caixa fosse igual a um.

Isto porque, por estarmos a operar em estado estacionário, não é possível fazer a simulação da acumulação de líquido nos permutadores, visto que tudo o que entra no permutador sai na corrente de saída. Com base nisto, podemos referir que o composto no interior da caixa do permutador se encontra em equilíbrio líquido-vapor, logo é como se todo o produto que entra fosse vaporizado totalmente.

A função *adjust* pode ajustar a variável independente, que no nosso caso é o caudal, a partir de um valor especificado, para uma variável dependente ou então, a partir de outra corrente.

No separador dos parâmetros temos várias opções, como o número de iterações a utilizar, o valor mínimo e máximo da variável independente, a tolerância a ter durante as iterações, que foi sempre assumida como 0,001, de modo a termos uma solução bastante exacta e o tamanho do passo, que foi definido como 1 kg/h ou 10 kg/h.

Nas figuras 4.31 e 4.32 encontram-se dois exemplos, onde estão representados os parâmetros utilizados para o ajuste do caudal de *kickback* para o permutador E0 203 e para o ajuste do caudal de alimentação do permutador E0 604, respectivamente. A representação das funções *adjust* no HYSYS pode ser vista na figura 4.26.

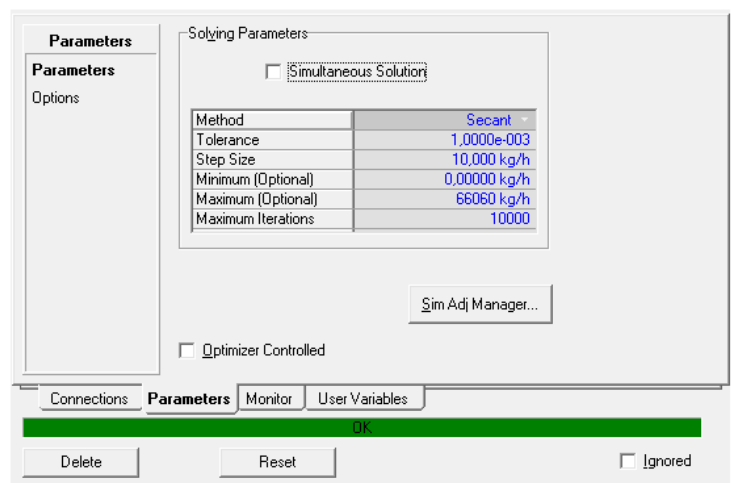
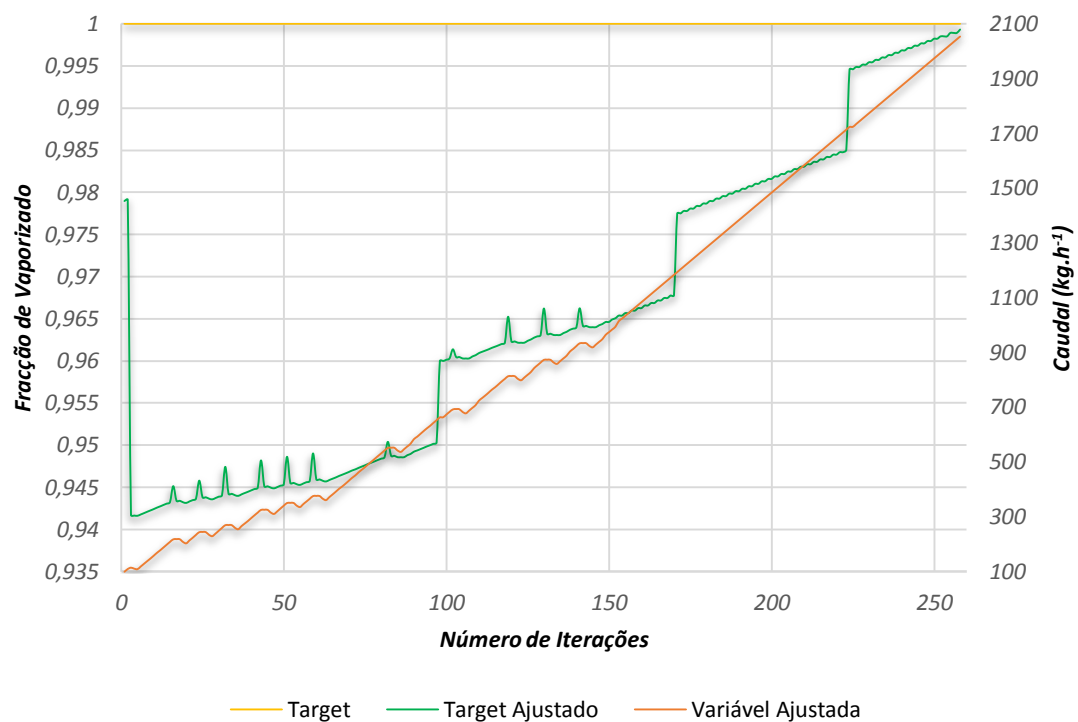


Figura 4.31 – Especificações da função adjust utilizada na atribuição do caudal de kickback do permutador E0 203.

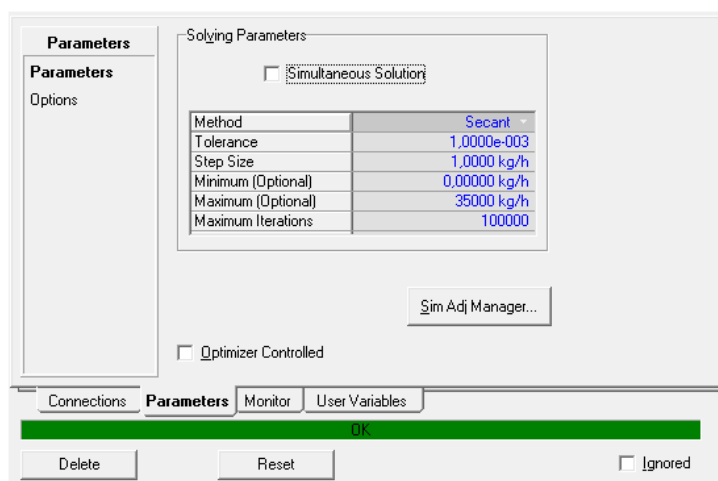
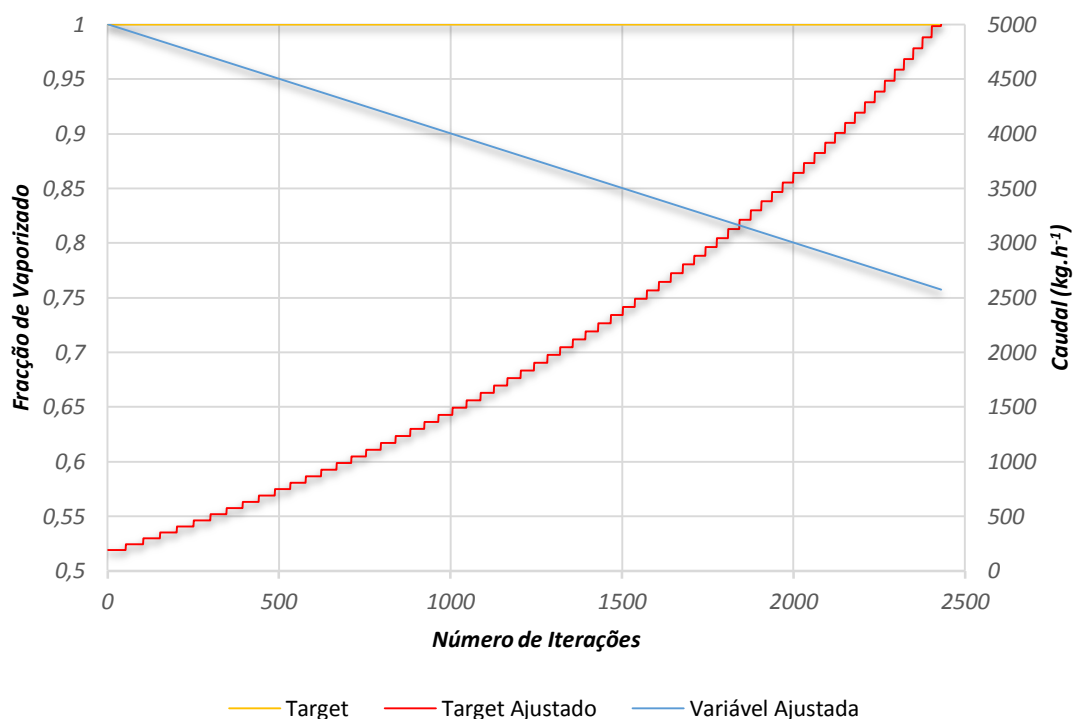


Figura 4.32 – Especificações da função *adjust* utilizada na atribuição do caudal de alimentação do permutador E0 604.

O caudal máximo para o permutador E0 203 foi definido com base em dados reais, visto na realidade, a *range* máxima de operação do FIC0272 ser de 66,6 t/h.

O caudal máximo para o permutador E0 604 foi arbitrado um valor muito superior ao de *design*, para que a função *adjust* convergisse, visto que no caso deste último permutador, vamos ter três *adjusts* interligados entre si, sendo um para cada permutador de subarrefecimento de 1,3-butadieno.

As funções *recycle* são utilizadas sempre que seja necessário, a introdução de uma corrente de reciclo, sendo que este tipo de função, deve estar no melhor local do *loop* do reciclo. A função de reciclo funciona comparando os valores da corrente de entrada com a de saída, ajustando esta última. A tolerância que as funções *recycle* têm, é especificada no separador dos parâmetros, sendo que existem tolerâncias independentes para várias variáveis, como a temperatura, a fracção de vapor, a pressão, o caudal ou a entalpia, entre outras, bem como a tolerância específica para um determinado composto. As tolerâncias que se introduzem não são absolutas, correspondendo a multiplicadores das tolerâncias internas de convergência do simulador. Por exemplo, o valor interno para a tolerância da temperatura é 0,01 e assim, um multiplicador de dez significa que as duas correntes devem estar com temperaturas dentro de um décimo de grau de diferença. Na simulação apenas se especificou que a tolerância à entalpia era de 0,01, tabela 4.7.

Tabela 4.7 – Tolerância interna do HYSYS, em algumas variáveis.

Variável	Tolerância Interna
Fracção de Vapor	0,01
Temperatura	0,01
Pressão	0,01
Caudal	0,001
Entalpia	1,00
Composição	0,0001
Entropia	0,01

No separador *numerical*, podemos definir a função como *nested*, ou seja, a operação é invocada sempre que seja encontrada no *flowsheet*, ou como *simultaneous*, em que todos os *recycles* são accionados ao mesmo tempo. Na simulação optou-se por deixar a opção por defeito, ou seja, a opção *nested*, pois não existiam reciclos interligados.

De realçar parâmetros como o tipo de *flash* e o número de iterações, pois devido a termos compostos puros, ao existir uma pequena variação de entalpia, ocorre uma grande variação na temperatura, logo o tipo de *flash* tem de ser do tipo P-H e os *recycles* têm de ser mais tolerantes para a entalpia.

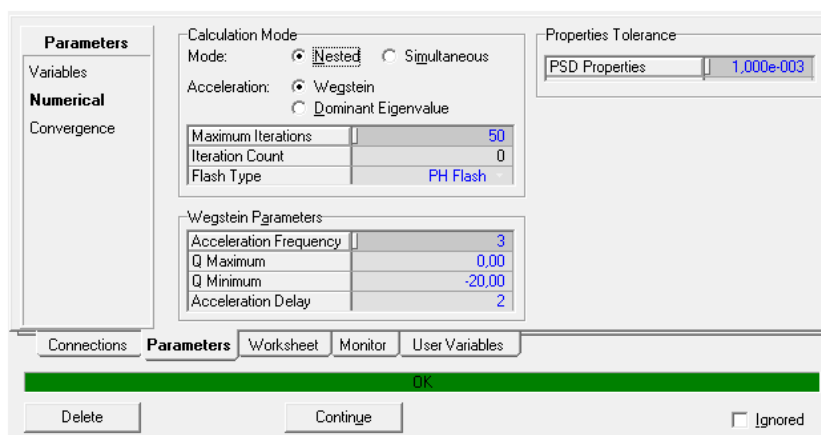


Figura 4.33 – Parâmetros estabelecidos para a função *recycle*: a) para todos e b) a seguir à P0 602 + R.

Parameters	Sensitivities	Transfer Direction
Vapour Fraction	10.00	Forwards
Temperature	10.00	Forwards
Pressure	10.00	Forwards
Flow	10.00	Forwards
Enthalpy	1.000e-002	Forwards
Composition	10.00	Forwards
Entropy	10.00	Forwards

a)

Parameters	Sensitivities	Transfer Direction
Vapour Fraction	10.00	Forwards
Temperature	1.000e-002	Forwards
Pressure	10.00	Forwards
Flow	10.00	Forwards
Enthalpy	1.000e-002	Forwards
Composition	10.00	Forwards
Entropy	10.00	Forwards

b)

Figura 4.33 – Continuação.

Estes parâmetros foram os modificados na simulação, sendo que nos restantes foram mantidas as opções de defeito do HYSYS. O único *recycle* que teve outra tolerância, para além da entalpia, que nesse caso foi a temperatura, foi o *recycle* depois da bomba de reciclo do 1,3-butadieno do fundo da esfera de armazenamento, pois a temperatura de descarga da bomba P0 602 + R ia influenciar directamente, o caudal de alimentação de propileno, nos permutadores de subarrefecimento, E0 603 e E0 604.

4.2.4. Aero-arrefecedores

Os aero-arrefecedores utilizados no terminal portuário são denominados de ar induzido e têm uma configuração de quatro tubos e duas passagens. Os aero-arrefecedores da liquefacção e do circuito de refrigeração de 1,3-butadieno são compostos por dois ventiladores, enquanto que os da recepção de propileno, são compostos por três.

Fan	Fan 0	Fan 1
Speed (rpm)	210.0	210.0
Demanded speed (rpm)	210.0	210.0
Max Acceleration per sec (rpm)	<no limit>	<no limit>
Design speed (rpm)	210.0	210.0
Design air flow (ACT_m3/h)	6.696e+005	6.696e+005
Current air flow (ACT_m3/h)	6.696e+005	6.696e+005
Fan is On	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>

Parameter	Value
Air Cooler Model	Air Cooler Simple Design
Process Stream DeltaP	0.4200 bar
Overall UA	5.912e+005 kJ/C-h
Configuration	four tube rows, two pass
Air Inlet Temperature	26.00 C
Air Inlet Pressure	1.013 bar
Air Outlet Temperature	38.75 C

Figura 4.34 – Parâmetros estabelecidos para o aero-arrefecedor G0 201.

Para a simulação foram definidos parâmetros, como a queda de pressão nos tubos, a pressão e a temperatura do ar atmosférico, a configuração do aero-arrefecedor, que foi referida no parágrafo anterior, o número e as configurações relativas às hélices e que a fracção de vapor da corrente de saída era zero, pois os aero-arrefecedores são responsáveis pelo arrefecimento e condensação da corrente de saída dos compressores. Na figura 4.34 encontram-se os parâmetros utilizados para o aero-arrefecedor G0 201, pertencente ao ciclo de liquefacção do etileno.

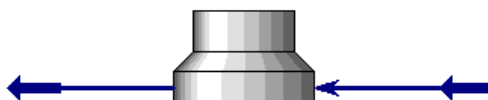


Figura 4.35 – Representação de um aero-arrefecedor no HYSYS.

4.3 Estimativa do COP

Um dos objectivos deste trabalho é o cálculo do coeficiente de *performance* dos vários sistemas, no terminal portuário. Como vimos anteriormente, o coeficiente de *performance* de um sistema simples de compressão de vapor, pode ser dado pela equação 3.22, para o COP_R e pelas equações 3.24 e 3.26, para o COP_{HP} . Em geral, podemos definir o coeficiente de *performance* através da razão do calor adicionado ou removido, pela energia eléctrica consumida no processo.

No terminal, os sistemas de refrigeração são do tipo de compressão de vapor em cascata, ou com multiestágios, sendo o seu COP calculado da seguinte forma:

$$COP_{HP} = \frac{\sum_i Q_i}{\sum_j W_j} \quad (Eq. 4.27)$$

Com base na equação 4.27 e nos diagramas de *Mollier* das figuras 5.1, 5.2, 5.3, 5.4 e 5.5, podemos calcular os COP_{HP} , sendo o COP_R obtido através da relação entre os dois tipos de COP .

Para o caso das liquefacções, podemos obter facilmente o COP_{HP} fazendo a razão entre o calor libertado no condensador G0 201 e o consumo eléctrico, dos vários andares do compressor C0 202, como podemos ver pela equação 4.28.

$$COP_{HP_{Liquefacção}} = \frac{Q_{G0\ 201}}{W_{C0\ 202\ 1^o\ Andar} + W_{C0\ 202\ 2^o\ Andar} + W_{C0\ 202\ 3^o\ Andar}} \quad (Eq. 4.28)$$

$$COP_{R_{Liquefacção}} = COP_{HP_{Liquefacção}} - 1 \quad (Eq. 4.29)$$

Para o caso da recepção de etileno, podemos obter o COP_{HP} fazendo a razão entre o calor libertado no condensador e subarrefecedor, no subarrefecedor e nos arrefecedores de etileno, que neste caso vão corresponder aos permutadores E0 203, E0 204 e E0 202, E0 205 e E0 206, respectivamente e o consumo eléctrico do compressor de *boil off* de etileno, o C0 203, como podemos ver pela equação 4.30.

$$COP_{HP_{R.Etleno}} = \frac{Q_{E0\ 202} + Q_{E0\ 203} + Q_{E0\ 204} + Q_{E0\ 205} + Q_{E0\ 206}}{W_{C0\ 203\ 1^{\circ}\ Andar} + W_{C0\ 203\ 2^{\circ}\ Andar} + W_{C0\ 203\ 3^{\circ}\ Andar}} \quad (Eq. 4.30)$$

$$COP_{R_{R.Etleno}} = COP_{HP_{R.Etleno}} - 1 \quad (Eq. 4.31)$$

Para a recepção de propileno temos dois condensadores, um a ar, o G0 301 e um a água salgada, o E0 306, logo o COP_{HP} é calculado pela razão entre o calor libertado nestes e o consumo eléctrico no compressor de *boil off* de propileno, o C0 301.

$$COP_{HP_{R.Propileno}} = \frac{Q_{G0\ 301} + Q_{E0\ 306}}{W_{C0\ 301\ 1^{\circ}\ Andar} + W_{C0\ 301\ 2^{\circ}\ Andar} + W_{C0\ 301\ 3^{\circ}\ Andar}} \quad (Eq. 4.32)$$

$$COP_{R_{R.Propileno}} = COP_{HP_{R.Propileno}} - 1 \quad (Eq. 4.33)$$

Por último, temos o sistema de refrigeração do 1,3-butadieno, que é composto por um aero-arrefecedor, o E0 606, e um compressor alternativo de dois andares, o C0 601 + R. O COP_{HP} deste sistema pode ser calculado através da fracção entre o calor libertado no aero-arrefecedor e o consumo energético do compressor, como podemos ver pela seguinte equação.

$$COP_{HP_{C.R.Buta.}} = \frac{Q_{E0\ 606}}{W_{C0\ 601+R\ 1^{\circ}\ Andar} + W_{C0\ 601+R\ 2^{\circ}\ Andar} + W_{C0\ 601+R\ 3^{\circ}\ Andar}} \quad (Eq. 4.34)$$

$$COP_{R_{C.R.Buta.}} = COP_{HP_{C.R.Buta.}} - 1 \quad (Eq. 4.35)$$

4.4 Validação em Excel dos Processos Reais

A validação da simulação é uma etapa muito importante após a construção da mesma. Esta etapa também pode ser realizada durante o desenvolvimento do modelo de simulação, com o objectivo final, de que este seja preciso e credível.

Os modelos de simulação são aproximações de sistemas reais, mas que nunca imitam exactamente, o sistema real. Devido a isso, o modelo deve ser sempre verificado e validado, para que este possa ser aplicável ao caso estudo.

No presente trabalho, a validação foi feita utilizando os valores usados para a construção do HYSYS de *design*, procedendo-se ao cálculo dos coeficientes de *performance* e das eficiências politrópicas, como base nos conceitos teóricos dos capítulos 2 e 3 e verificou-se que estes davam semelhantes, aos valores obtidos no HYSYS.

No cálculo dos coeficientes de *performance*, nomeadamente para o caso do COP_{HP} , teve-se, primeiro, que calcular o calor nos equipamentos de libertação de calor, que já foram especificados na secção anterior e em segundo lugar, para o consumo eléctrico do compressor foi definido o consumo de *design*, dado pelo HYSYS.

Para o cálculo do calor utilizou-se a equação 3.5, sabendo que quando temos mudança de fase, foi utilizada a equação 4.36 e a tabela 4.8, para o cálculo do $\Delta H_{vap.}$, que para o caso de uma passagem do estado gasoso, para o estado líquido vai-se usar o $\Delta H_{cond.}$.

$$\Delta H_{vap.} = C_1 \cdot \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{C_2 + C_3 \frac{T}{T_c} + C_4 \left(\frac{T}{T_c}\right)^2 + C_5 \left(\frac{T}{T_c}\right)^3} \quad (Eq. 4.36)$$

Tabela 4.8 – Coeficientes utilizados no cálculo da entalpia de vaporização.

Composto	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5
Etileno	188844000	0,36485	-	-	-
Propileno	25216000	0,33721	-0,18399	0,22377	-

O $\Delta H_{vap.}$ é calculado com base na temperatura de saturação do composto, que por sua vez, vai depender da pressão no processo. A temperatura de saturação é obtida a partir da equação 4.37, para o etileno, e da equação 4.38, para o propileno, que vão corresponder às curvas de saturação do diagrama de *Mollier*, desses mesmos compostos.

$$T_{Sat.} = -2 \times 10^{-7} \cdot P^6 + 3 \times 10^{-5} \cdot P^5 - 0,0015 \cdot P^4 + 0,0428 \cdot P^3 - 0,7499 \cdot P^2 + 9,8494 \cdot P - 105,82 \quad (Eq. 4.37)$$

$$T_{Sat.} = -5 \times 10^{-8} \cdot P^6 + 8 \times 10^{-6} \cdot P^5 - 0,0006 \cdot P^4 + 0,0245 \cdot P^3 - 0,5871 \cdot P^2 + 10,346 \cdot P - 44,648 \quad (Eq. 4.38)$$

As curvas de saturação dos compostos estão representadas nas figuras 4.36 e 4.37, para o etileno e para o propileno, respectivamente. De referir que a equação 4.37 é válida para pressões entre 5,2 e 50,4 bar e a equação 4.38, é válida para pressões entre 5,9 e 46,7 bar.

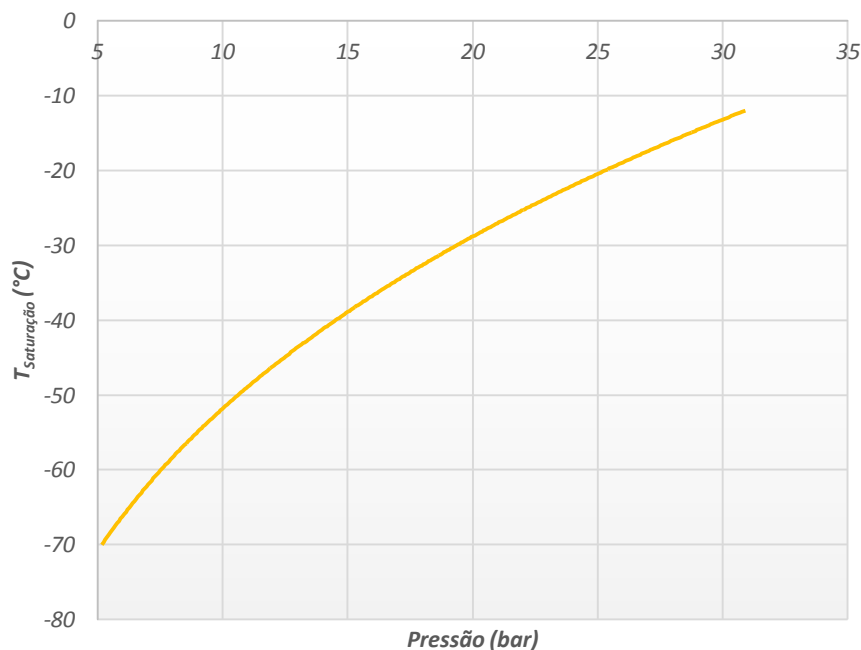


Figura 4.36 – Curva de saturação do etileno.

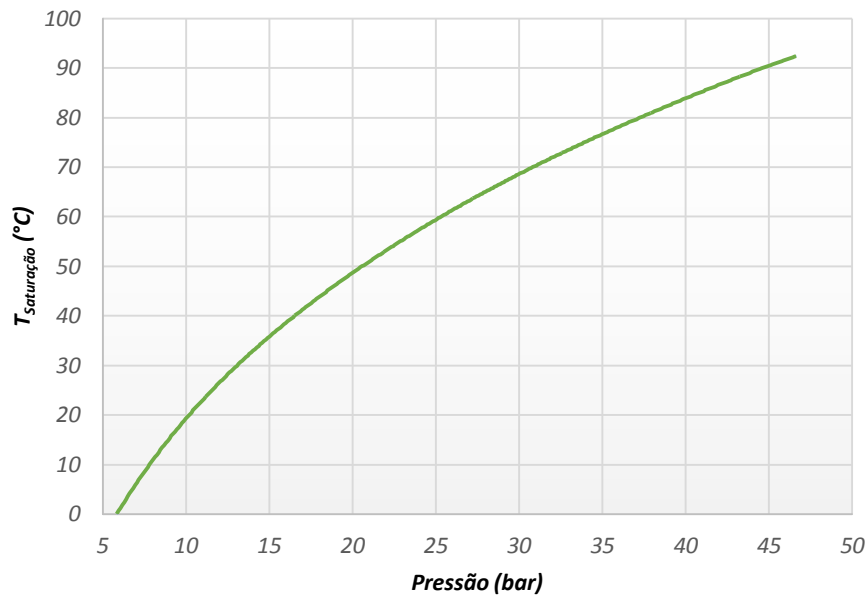


Figura 4.37 – Curva de saturação do propileno.

Para o cálculo do calor é necessário o calor específico a pressão constante. Este pode ser referente ao estado gasoso, equação 4.39 e tabela 4.9, ou ao estado líquido, equação 4.40 e tabela 4.10.

$$C_{p_{Gás}} = C_1 + C_2 \cdot \left(\frac{\frac{C_3}{T}}{\sinh\left(\frac{C_3}{T}\right)} \right)^2 + C_4 \cdot \left(\frac{\frac{C_5}{T}}{\cosh\left(\frac{C_5}{T}\right)} \right)^2 \quad (Eq. 4.39)$$

Tabela 4.9 – Coeficientes utilizados no cálculo do calor específico a pressão constante para gases.

Composto	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5
Etileno	33380	94790	1596	55100	740,8
Propileno	43852	150600	1398,8	74754	616,46

$$C_{p_{Líquido}} = C_1 + C_2 \cdot T + C_3 \cdot T^2 + C_4 \cdot T^3 + C_5 \cdot T^4 \quad (Eq. 4.40)$$

Tabela 4.10 – Coeficientes utilizados no cálculo do calor específico a pressão constante para líquidos.

Composto	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5
Etileno	247390	-4428	40,936	-0,1697	0,00026816
Propileno	114140	-343,72	1,0905	-	-

Estes valores de calor específico a pressão constante são em J/kmol.°K e fazendo a sua integração em ordem à temperatura, vai-se obter em J/kmol. O calor vai vir em J/h, que se pode converter depois em kW.

De referir que quando temos arrefecedores, o calor é calculado apenas com o calor específico do gás.

Quando temos um condensador, para além do calor específico para gases, vamos ter o calor a ser afectado com a mudança de fase, que no caso de uma condensação é a passagem de gás para líquido, logo adicionamos também o $\Delta H_{cond.}$, que vai corresponder a $-\Delta H_{vap.}$

No caso de termos também um subarrefecimento, como no caso do etileno no permutador E0 203, fazemos primeiro o calor específico do gás, entre a temperatura de entrada no permutador e a temperatura de saturação, depois adicionamos o $\Delta H_{cond.}$, tendo em conta a pressão do processo e por último fazemos o calor específico de líquido, desde a temperatura de saturação e a temperatura de saída do permutador.

Se tivermos apenas um subarrefecimento, como no caso do etileno no permutador E0 204, apenas utilizamos o calor específico para líquidos.

A eficiência politrópica dos andares dos compressores foi obtida com base nas equações teóricas, presentes no capítulo 3, ou seja, equações 3.32, 3.34 e 3.36.

A equação 3.34 relaciona o calor específico a pressão constante e o calor específico a volume constante. O calor a pressão constante foi obtido com as equações apresentadas anteriormente.

O calor a volume constante foi obtido através da derivação de um modelo para gases reais, tendo-se escolhido a equação de *Peng-Robinson*, como modelo, encontrando-se em seguida os cálculos efectuados.

Por definição o calor específico a pressão constante pode ser escrito por:

$$C_p = \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_p \quad (Eq. 4.41)$$

A entalpia pode ser definida através da 1ª Lei da Termodinâmica por:

$$H = U + P \cdot V \quad (Eq. 4.42)$$

Juntando a equação 4.41 e a 4.42, temos:

$$C_p = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_p + \left. \frac{\partial (P \cdot V)}{\partial T} \right|_p = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_p + P \cdot \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p \quad (Eq. 4.43)$$

A energia interna de um gás ideal pode ser dada por:

$$dU = \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T \cdot dV + \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V \cdot dT = \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T \cdot dV + C_v \cdot dT \quad (Eq. 4.44)$$

A derivada parcial da energia interna em função da temperatura, a pressão constante é dada por:

$$\left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_P = \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T \cdot \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P + C_v \quad (\text{Eq. 4.45})$$

Juntando a equação 4.43 e a 4.45, temos:

$$C_p - C_v = \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T \cdot \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P + P \cdot \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P = \left(\left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T + P \right) \cdot \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P \quad (\text{Eq. 4.46})$$

Podemos representar a energia interna em função do calor específico a volume constante, como está representado na equação 4.44, mas também podemos representar em função da entropia, ou seja:

$$dU = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_V \cdot dS + \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_S \cdot dV = T \cdot dS - P \cdot dV \quad (\text{Eq. 4.47})$$

Para resolver a equação 4.46 precisamos de saber o termo $\left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T$ e este, é obtido, derivando-se a equação 4.47 em função do volume, a temperatura constante, obtendo-se:

$$\left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_V \cdot \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T + \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_S = T \cdot \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T - P \quad (\text{Eq. 4.48})$$

Pelas relações de *Maxwell* para a energia livre de *Helmholtz*, temos:

$$-\frac{\partial^2 A}{\partial T \partial V} = \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T = \left. \frac{\partial P}{\partial T} \right|_V \quad (\text{Eq. 4.49})$$

Logo:

$$\left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T = T \cdot \left. \frac{\partial P}{\partial T} \right|_V - P \quad (\text{Eq. 4.50})$$

Para podermos resolver a equação 4.46, precisamos de obter a equação 4.50 e o termo $\left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P$. Devido a estarmos no caso de um gás real e não num gás ideal, não podemos utilizar a equação dos gases ideais, $P \cdot V = n \cdot R \cdot T$, sendo necessário a utilização de uma equação de estado para gases reais puros. Um dos modelos que descreve este tipo de compostos é o modelo de *Peng-Robinson*, encontrando-se este descrito, anteriormente, no presente trabalho.

Logo substituindo a pressão na equação 4.50, temos:

$$\therefore \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T = T \cdot \left(\frac{R}{V-b} + \frac{a \cdot k \cdot (k \cdot (1 - T_r^{0,5}) + 1)}{T_c \cdot (V^2 + 2 \cdot b \cdot V - b^2) \cdot T_r^{0,5}} \right) - \left(\frac{R \cdot T}{V-b} - \frac{a \cdot \alpha}{V^2 + 2 \cdot b \cdot V - b^2} \right)$$

O termo $\left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P$ é obtido através da diferenciação implícita da equação do modelo de *Peng-Robinson* e aplicação da regra da cadeia, ou seja:

$$f(V, T, P) = P - \frac{R \cdot T}{V - b} + \frac{a \cdot \left(1 + k \cdot (1 - T_r^{0,5})\right)^2}{V^2 + 2 \cdot b \cdot V - b^2} \quad (Eq. 4.51)$$

Se tivermos:

$$f(V, T, P) = 0$$

Derivando em ordem à temperatura e a pressão constante, temos:

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial}{\partial T} f(V, T, P) \right|_P &= \left. \frac{\partial}{\partial T} (0) \right|_P \\ \therefore \left. \frac{\partial f}{\partial V} \right|_P \cdot \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P + \left. \frac{\partial f}{\partial P} \right|_P \cdot \left. \frac{\partial P}{\partial T} \right|_P + \left. \frac{\partial f}{\partial T} \right|_P \cdot \left. \frac{\partial T}{\partial T} \right|_P &= 0 \end{aligned}$$

Logo:

$$\left. \frac{\partial f}{\partial V} \right|_P \cdot \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P + \left. \frac{\partial f}{\partial T} \right|_P = 0 \quad (Eq. 4.52)$$

$$\therefore \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P = - \frac{\left. \frac{\partial f}{\partial T} \right|_P}{\left. \frac{\partial f}{\partial V} \right|_P}$$

$$\left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P = - \frac{\frac{R}{b - V} - \frac{a \cdot k \cdot T_r^{0,5} \cdot (k \cdot (-T_r^{0,5}) + k + 1)}{T \cdot (V^2 + 2 \cdot b \cdot V - b^2)}}{\frac{R \cdot T}{(b - V)^2} - \frac{2 \cdot a \cdot (b + V) \cdot (k \cdot (T_r^{0,5} - 1) - 1)^2}{(V^2 + 2 \cdot b \cdot V - b^2)^2}} \quad (Eq. 4.53)$$

Tendo estes dois termos podemos calcular a equação 4.46, obtendo o C_v através de uma equação que depende apenas do C_p e da temperatura:

$$C_v = C_p - \left(\left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T + P \right) \cdot \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P \quad (Eq. 4.54)$$

Se fizermos uma análise às unidades verificamos que dão certo, visto darem todas iguais:

$$\left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T = {}^\circ\text{K} \cdot \left(\frac{m^3 \cdot \text{Pa}}{\text{mol} \cdot {}^\circ\text{K}} \cdot \frac{\text{mol}}{m^3} + \frac{m^6 \cdot \text{Pa}}{\text{mol}^2} \cdot \frac{\text{mol}^2}{m^6 \cdot {}^\circ\text{K}} \right) + \text{Pa} = \text{Pa}$$

$$\left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P = - \frac{\left[\frac{m^6 \cdot \text{Pa}}{\text{mol}^2} \cdot \frac{m^3}{\text{mol}} - \frac{m^3 \cdot \text{Pa}}{\text{mol} \cdot {}^\circ\text{K}} \cdot \frac{m^6}{\text{mol}^2} \cdot {}^\circ\text{K} \right] \cdot \frac{m^3}{\text{mol}} \cdot \frac{m^6}{\text{mol}^2}}{\left[\frac{m^6 \cdot \text{Pa}}{\text{mol}^2} \cdot \frac{m^6}{\text{mol}^2} \cdot \frac{m^3}{\text{mol}} - \frac{m^3 \cdot \text{Pa}}{\text{mol} \cdot {}^\circ\text{K}} \cdot {}^\circ\text{K} \cdot \left(\frac{m^6}{\text{mol}^2} \right)^2 \right] \cdot {}^\circ\text{K}} = \frac{m^3}{\text{mol} \cdot {}^\circ\text{K}}$$

$$\left(\left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T + P \right) \cdot \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P = \frac{m^3 \cdot \text{Pa}}{\text{mol} \cdot {}^\circ\text{K}} = \frac{J}{\text{mol} \cdot {}^\circ\text{K}}$$

$$C_p = \frac{J}{\text{mol} \cdot {}^\circ\text{K}}$$

$$C_v = \frac{J}{\text{mol} \cdot {}^\circ\text{K}}$$

Para o cálculo do C_p e do C_v fez-se a média entre o valor de entrada e o de saída, para ambas as variáveis.

A simulação foi validada pois os valores calculados na folha excel assemelham-se aos valores obtidos no HYSYS, com dados de *design*. A validação encontra-se representada nas tabelas 4.11 e 4.12. E além disso, quando foi feita a representação do caso real em HYSYS, os valores de parâmetros de processo, foram semelhantes na simulação e no caso real.

De notar que a validação teve de ser feita com os valores de *design*, porque caso se utilizassem os dados reais de processo, não se conseguiria validar os valores do ciclo de refrigeração de 1,3-butadieno, pois no processo não existe nenhum caudalímetro nesse ciclo de propileno.

Tabela 4.11 – Validação dos valores de COP da simulação.

	Sistemas	Valores HYSYS	Valores Excel	% Erro
COP_{HP}	Ciclo de Refrigeração de 1,3-butadieno	3,11	2,95	5,14
	Liquefacção de Etileno	2,50	2,21	11,44
	Recepção de Etileno	3,19	3,19	0,06
	Recepção de Propileno	6,89	6,81	1,19
COP_R	Ciclo de Refrigeração de 1,3-butadieno	2,11	1,95	7,58
	Liquefacção de Etileno	1,50	1,21	19,07
	Recepção de Etileno	2,19	2,19	0,09
	Recepção de Propileno	5,89	5,81	1,39

Os valores de erro das liquefacções dão um pouco altos, porque, como já foi referido anteriormente, não foi possível obter a curva do compressor e a forma como, tanto as temperaturas de descarga, como as eficiências politrópicas foram calculadas, tem um erro relativo associado.

De referir também, que a simulação, tal como está, encontra-se preparada para a introdução das curvas dos compressores centrífugos, quando estas forem facultadas. A simulação foi validada pois os *COP*'s, com excepção dos das liquefacções, pelas razões já indicadas, apresentam menos de 10 % de erro relativo. Para os cálculos feitos, o valor de dez por cento é um valor aceitável [102].

Tabela 4.12 – Validação dos valores das eficiências politrópicas da simulação.

Compressores	Andares	Valores HYSYS	Valores Excel	% Erro
C0 202 A/B	1º Andar	73,94	75,46	2,06
	2º Andar	75,95	75,38	0,71
	3º Andar	74,33	70,17	5,60
C0 203 A/B e C0 204	1º Andar	93,71	97,73	4,29
	2º Andar	91,95	85,06	7,49
	3º Andar	49,15	51,71	5,21
C0 301 A/C	1º Andar	93,09	92,40	0,74
	2º Andar	92,68	88,26	4,77
	3º Andar	94,12	80,38	14,60
C0 601 + R	1º Andar	70,23	69,96	0,38
	2º Andar	85,55	75,69	11,53

$$\% \text{ Erro} = \left| \frac{V_{HYSYS} - V_{Excel}}{V_{HYSYS}} \right| \cdot 100 \quad (\text{Eq. 4.55})$$

Em dois casos, nomeadamente na eficiência do segundo andar do compressor C0 601 + R e na eficiência do terceiro andar do compressor C0 301, o erro obtido foi acima de dez por cento, que pode ser explicado pelo valor de pressão na aspiração desses mesmos andares, visto que eventuais perdas de carga do processo, não podem ser simuladas em HYSYS.

Existem também factores, como os perfis de temperatura, que estão presentes, principalmente, nos tanques de armazenamento, que também não podem ser simulados devidamente e esse pormenor, vai afectar a temperatura de aspiração do primeiro andar dos compressores de *boil off*.

No caso do terceiro andar do compressor de *boil off* de propileno, entre o segundo e o terceiro andar referido, existem dois *drums anti-surge*, que vão causar um perda de carga na corrente de propileno e que não pode ser simulada, como acontece na realidade.

O mesmo acontece, no caso do segundo andar do C0 601 + R, pois o desenho do compressor na realidade tem duas câmaras na entrada do segundo andar, que não podem ser devidamente simuladas.

O Excel feito para as validações, foi posteriormente melhorado, de forma a que pudesse servir de ferramenta operacional na avaliação dos rendimentos das liquefacções e dos outros processo no terminal portuário, por parte dos seus técnicos de processo. Este permite também fazer avaliações rápidas, sobre as eficiências dos andares dos vários compressores existentes, numa medida de se tentar otimizar o processo em tempo real.

4.5 Casos Estudo

Após a construção e validação da simulação do terminal portuário, procedeu-se ao cálculo dos parâmetros definidos no capítulo dos objectivos, como por exemplo, os *COP*'s dos vários processos e as eficiências politrópicas dos compressores, que se encontram representados no capítulo dos resultados.

Em seguida estudaram-se dois projectos para o terminal portuário, nomeadamente quanto às vantagens da sua implementação. Em primeiro lugar foi avaliado o ganho energético, da implementação de variadores de velocidade nos motores eléctricos das liquefacções e posteriormente, foi avaliado o consumo das liquefacções, após a instalação de permutadores tubulares refrigerados com água salgada.

Por último, elaborou-se a optimização energética dos períodos diários de envio de etileno dentro do *site*, ou seja, comparando o consumo de vapor na X 4201 (turbina do compressor do ciclo fechado de propileno no *steam cracker*) e na X 3901 (turbina do compressor do ciclo de etileno no *steam cracker*), com o consumo em motores eléctricos no terminal portuário.

Para este último caso, foi feito em primeiro lugar, a comparação entre um caso base e um caso estudo, tendo-se avaliado a poupança energética e monetária entre ambos. Depois foi feita uma análise de sensibilidade ao caudal de liquefacção de etileno no *steam cracker*, encontrando-se este indirectamente relacionado com o caudal de armazenamento no terminal portuário. Isto se deve ao facto, do caudal de produção de etileno ser dividido por duas zonas do complexo, ou seja, cerca de 32 t/h vão para as poliolefinas e o restante vai para armazenagem. Esse caudal que vai para armazenagem, pode ser liquefeito no *steam cracker* à custa do consumo de vapor HP II e de vapor LP I, nos compressores dos ciclos de etileno e de propileno, respectivamente, sendo depois armazenado em esferas, ou ir para o terminal, sendo que neste último caso, consome-se energia eléctrica.

Tabela 4.13 – Dados de processo para o cálculo do consumo específico de vapor nas turbinas.

<i>Turbina</i>	<i>Localização</i>	<i>Vapor Alimentado</i>	<i>Pressão (barg)</i>	<i>Temperatura (°C)</i>
X 3901	<i>Ciclo de Etileno</i>	<i>HP II</i>	44,0	380,0
X 4201	<i>Ciclo de Propileno</i>	<i>LP I</i>	4,0	260,0

No processo de *steam cracking* é consumido uma grande quantidade de vapor, mas também é produzido algum, sendo que da central termoeléctrica do complexo, é apenas importado vapor HP II, MP e LP I [103]. No complexo, a rede de vapor engloba cinco níveis, figura 4.38.

Para o caso a ser estudado, apenas nos vamos focar nos vapores da tabela 4.13. O HP II gerado na turbina do compressor de gás bruto não é suficiente para satisfazer as necessidades de processo, sendo necessária a sua importação da central termoeléctrica. Esta utilidade é utilizada na turbina do compressor de etileno, onde é reduzida a vapor MP e vácuo [103].

A turbina do compressor de etileno é uma turbina de exaustão e de contrapressão, onde o controlo é realizado de modo a se verificar o HP II necessário, para realizar trabalho e para garantir a expansão a vapor MP, uma vez que a turbina X 3901, controla a rede de vapor MP.

Assim, o controlador de velocidade actua na válvula que regula o caudal de HP II, que segue para a alimentação da turbina [103].

A turbina do compressor de propileno induz vapor MP e LP I, tratando-se apenas de uma turbina de exaustão, logo todo o vapor alimentado segue para condensação. O controlo é feito de modo a que quando a turbina necessita de mais velocidade e o vapor MP, já se encontra com a sua pressão no valor máximo admitido, seja aberta a válvula de LP I, para que se consiga obter a velocidade pretendida na turbina.

No entanto, quando se está a operar com uma carga baixa e o vapor MP induzido é excedentário, em relação à velocidade necessária, reduz-se a LP I e envia-se para o colector do mesmo, de modo a pouparem-se importações desta utilidade [103].

Para o cálculo do consumo específico de vapor nos compressores, recorreu-se à equação 4.56, sendo que o W_{net} corresponde ao trabalho da turbina.

Para o compressor de etileno, esse trabalho representa, a passagem do vapor HP II para vácuo a 90 % de título e para o compressor de propileno, a passagem do vapor LP I para vácuo a 90 % de título.

$$s. s. c. = \frac{3600}{W_{net}} \quad (Eq. 4.56)$$

Para o caso do compressor de propileno, vai ser considerada a passagem de LP I para vácuo, pois como já foi referido, esse mesmo compressor induz vapor MP e LP I, mas o vapor MP é reduzido a LP I internamente, logo é aceitável a passagem considerada. Com base no diagrama de *Mollier* do vapor, pode-se retirar os vários valores de entalpias e calcular o trabalho das turbinas. Tendo o consumo específico de vapor e o consumo energético (proveniente de simulações dos ciclos de refrigeração de etileno e de propileno), pode-se calcular o custo anual de operação.

No terminal portuário consome-se energia eléctrica, tendo esta diferentes custos, consoante o tipo de período em que se está a operar, tabela 4.14. Para o cálculo do consumo, foram feitas quatro simulações, uma para o dia e para a noite de inverno e uma para o dia e para a noite de verão, tendo sido alteradas as temperaturas de chegada de etileno e de propileno ao terminal, figura 4.39.

A análise de sensibilidade foi feita para uma produção de 51,5 t/h, sendo que 19,5 t/h, são destinadas para armazenamento. Ao longo da análise, o caudal de etileno para liquefazer no *steam cracker* foi sendo alterado, desde o seu valor mínimo de 500 kg/h, até o seu valor máximo, de 10,5 t/h, com um incremento de 1 t/h, sendo que o caudal de alimentação ao terminal corresponde ao inverso do caudal no *steam cracker*, ou seja, quando temos 500 kg/h no *steam cracker*, temos 19 t/h no terminal portuário.

Consoante o valor de caudal alimentado ao terminal, o terminal, pode operar de várias formas, figuras 4.40 e 4.41. Por exemplo, quando temos os compressores de *boil off* com uma carga inferior a oito toneladas, tem-se espaço para se colocar o E0 308 em funcionamento e com isso, os compressores de *boil off* do ciclo de propileno, caso contrário o E0 308 não está operacional. As várias formas de operação foram simuladas e calculado os vários consumos.

Nos casos em que se tem o permutador E0 308 em funcionamento, teve-se que admitir um caudal de chegada de propileno ao terminal, tendo sido fixado o valor de 10 t/h.

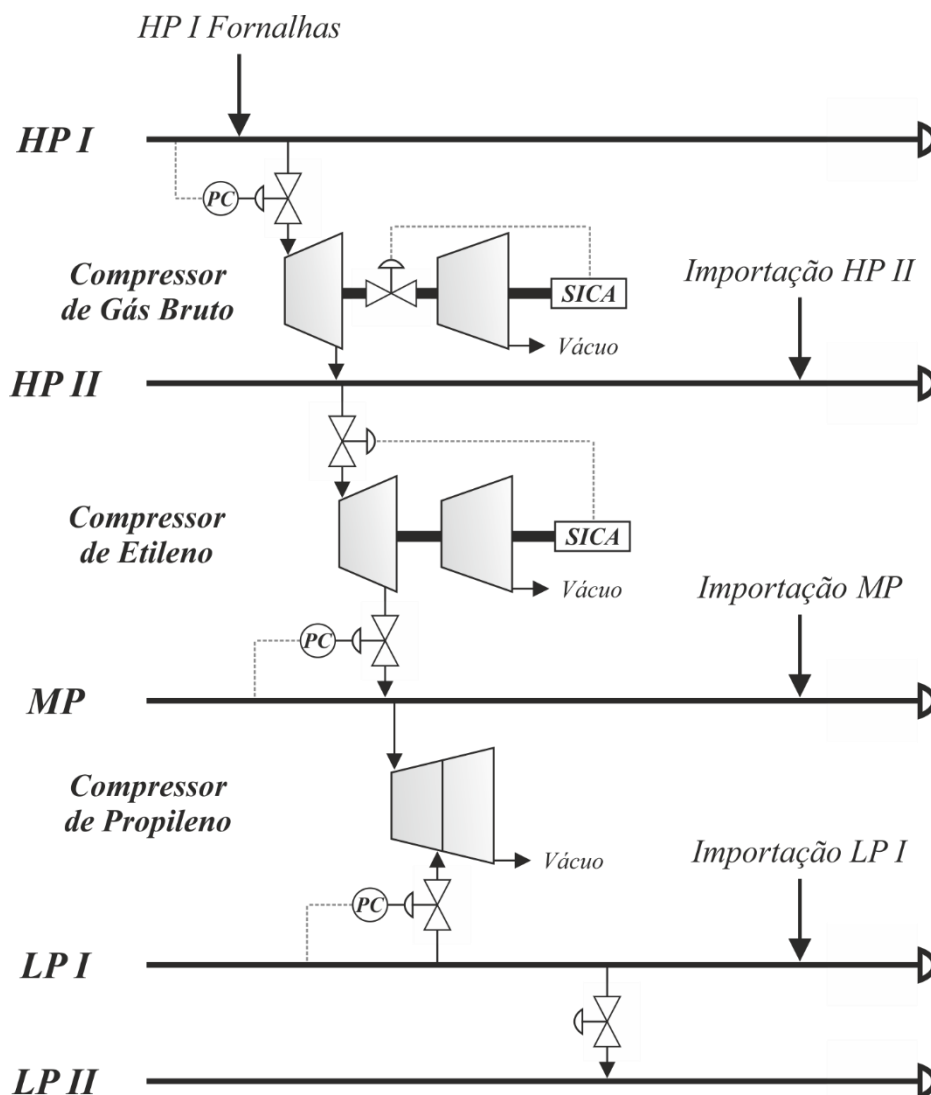


Figura 4.38 – Rede de vapor no complexo.

Anteriormente foi referido o caso base e o caso estudo, sendo que o primeiro corresponde ao caso em que se tem 500 kg/h no *steam cracker* e 19 t/h, no terminal, a operar em contínuo. O caso estudo corresponde ao caso em que se tem 5,5 t/h no *steam cracker* e 14 t/h, no terminal, a operar durante as horas de ponta e cheias e o mesmo que o caso base, durante as horas vazias e super vazias. Na análise de sensibilidade feita, o caudal alterado corresponde ao caudal das horas de ponta e cheias, sendo que nas horas vazias e super vazias foi mantido o mesmo que o caso base, figura 4.42.

Relativamente ainda ao último caso, foi feito também a verificação em termos de custos, de qual das zonas de armazenagem se deveria optar, com base no caudal.

Tabela 4.14 – Ciclo semanal opcional para MAT, AT e MT em Portugal continental [104].

<i>Período de Inverno</i>		<i>Período de Verão</i>	
Segunda a Sexta		Segunda a Sexta	
Ponta	17:00 / 22:00	Ponta	14:00 / 17:00
Cheias	00:00 / 00:30	Cheias	00:00 / 00:30
	07:30 / 17:00		07:30 / 14:00
	22:00 / 24:00		17:00 / 24:00
Vazio Normal	00:30 / 02:00	Vazio Normal	00:30 / 02:00
	06:00 / 07:30		06:00 / 07:30
Super Vazio	02:00 / 06:00	Super Vazio	02:00 / 06:00
Sábados		Sábados	
Cheias	10:30 / 12:30	Cheias	10:00 / 13:30
	17:30 / 22:30		19:30 / 23:00
Vazio Normal	00:00 / 03:00	Vazio Normal	00:00 / 03:30
	07:00 / 10:30		07:30 / 10:00
	12:30 / 17:30		13:30 / 19:30
	22:30 / 24:00		23:00 / 24:00
Super Vazio	03:00 / 07:00	Super Vazio	03:30 / 07:30
Domingos e Feridos		Domingos e Feridos	
Vazio Normal	00:00 / 04:00	Vazio Normal	00:00 / 04:00
	08:00 / 24:00		08:00 / 24:00
Super Vazio	04:00 / 08:00	Super Vazio	04:00 / 08:00

Depois de feita a análise de sensibilidade, foi feito uma análise extra, pois quando se fez os casos 3 e 4, verificou-se que se poderia testar a utilização de uma liquefacção com os dois compressores de *boil off* de etileno em funcionamento, e nesses casos, o terminal apresentava caudais próximos do máximo operacional.

A optimização a ser feita apresenta algumas restrições:

- Caudal de chegada de propileno ao terminal portuário constante;
- Caudal mínimo para liquefazer no *steam cracker* de 500 kg/h;
- Caudal máximo para liquefazer no *steam cracker* de 10 t/h;
- Consumo máximo de vapor na turbina X 4201 é de 30 t/h;
- Caudal máximo de *boil off* de etileno no terminal cerca de 9 t/h;
- Apenas se coloca o E0 308 em funcionamento, quando se tem um caudal de *boil off* de etileno abaixo do máximo de operação para esse compressor.

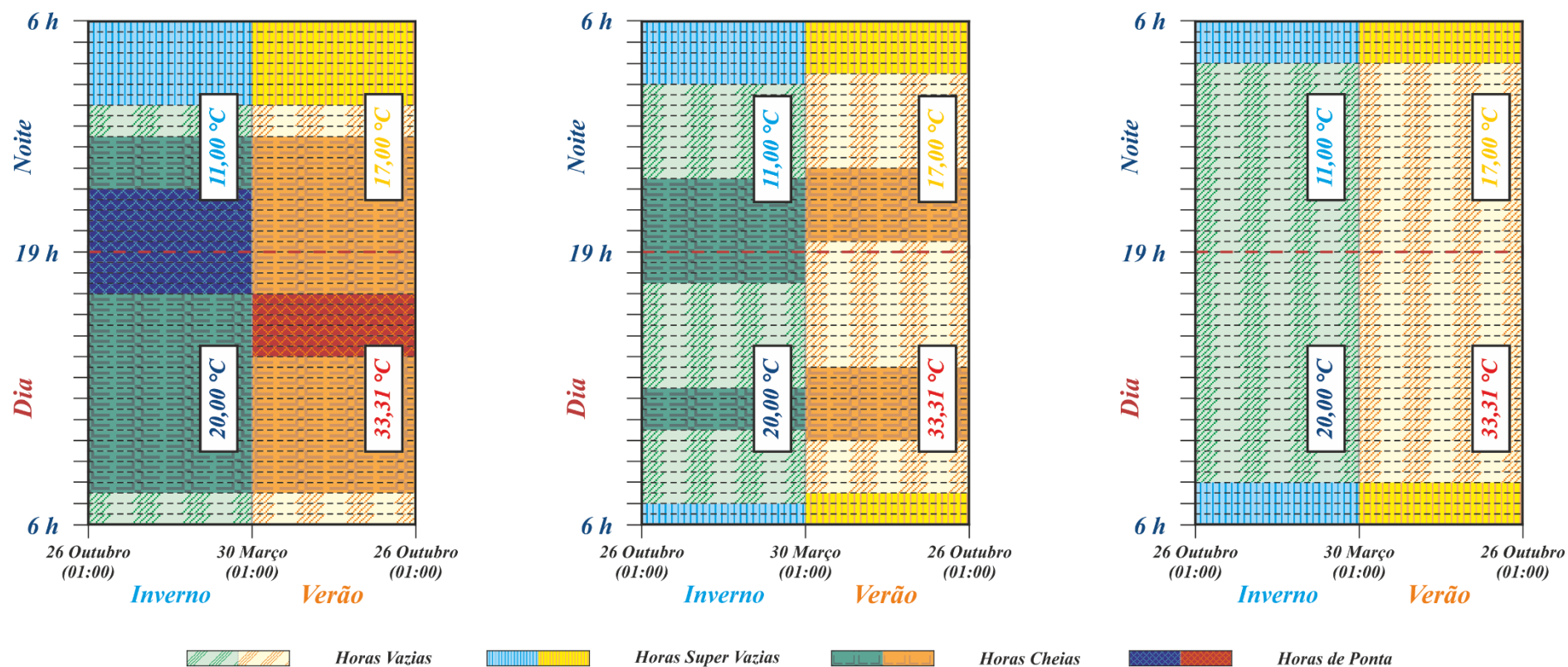


Figura 4.39 – Admissões para o consumo no terminal portuário consoante o período de operação.

9	ON	ON	OFF	OFF	ON	OFF	ON	OFF	OFF	ON	ON	ON
8	ON	ON	OFF	OFF	ON	OFF	ON	OFF	OFF	ON	ON	ON
7	ON	ON	OFF	OFF	ON	OFF	ON	OFF	OFF	ON	ON	ON
6	ON	ON	OFF	OFF	ON	OFF	OFF	OFF	OFF	OFF	ON	ON
5	ON	ON	OFF	OFF	ON	OFF	OFF	OFF	OFF	OFF	ON	ON
4	ON	ON	ON	ON	ON	ON	ON	OFF	OFF	ON	ON	ON
3	ON	ON	ON	ON	ON	ON	ON	OFF	OFF	ON	ON	ON
2	ON	ON	ON	ON	ON	ON	ON	OFF	OFF	ON	ON	ON
1	ON	ON	ON	ON	ON	ON	ON	OFF	OFF	ON	ON	ON
E	ON	ON	OFF	OFF	ON	OFF	OFF	OFF	OFF	OFF	ON	ON
B	ON	ON	ON	ON	ON	ON	ON	OFF	OFF	ON	ON	ON

C0 202 A G0 201 A C0 202 B G0 201 B C0 203 A C0 203 B C0 301 A C0 301 B C0 301 C G0 301 C 4001 C 4101

Figura 4.40 – Casos da análise de sensibilidade: equipamentos em funcionamento.

9	ON	ON	OFF	OFF	ON	OFF	ON	OFF	OFF	ON	ON	ON
8	ON	ON	OFF	OFF	ON	OFF	ON	OFF	OFF	ON	ON	ON
7	ON	ON	OFF	OFF	ON	OFF	ON	OFF	OFF	ON	ON	ON
6	ON	ON	OFF	OFF	ON	OFF	OFF	OFF	OFF	OFF	ON	ON
5	ON	ON	OFF	OFF	ON	OFF	OFF	OFF	OFF	OFF	ON	ON
4	ON	ON	OFF	OFF	ON	ON	OFF	OFF	OFF	OFF	ON	ON
3	ON	ON	OFF	OFF	ON	ON	OFF	OFF	OFF	OFF	ON	ON
2	ON	ON	ON	ON	ON	ON	ON	OFF	OFF	ON	ON	ON
1	ON	ON	ON	ON	ON	ON	ON	OFF	OFF	ON	ON	ON
E	ON	ON	OFF	OFF	ON	OFF	OFF	OFF	OFF	OFF	ON	ON
B	ON	ON	ON	ON	ON	ON	ON	OFF	OFF	ON	ON	ON

C0 202 A G0 201 A C0 202 B G0 201 B C0 203 A C0 203 B C0 301 A C0 301 B C0 301 C G0 301 C 4001 C 4101

Figura 4.41 – Casos da análise de sensibilidade: equipamentos em funcionamento (Caso Extra).

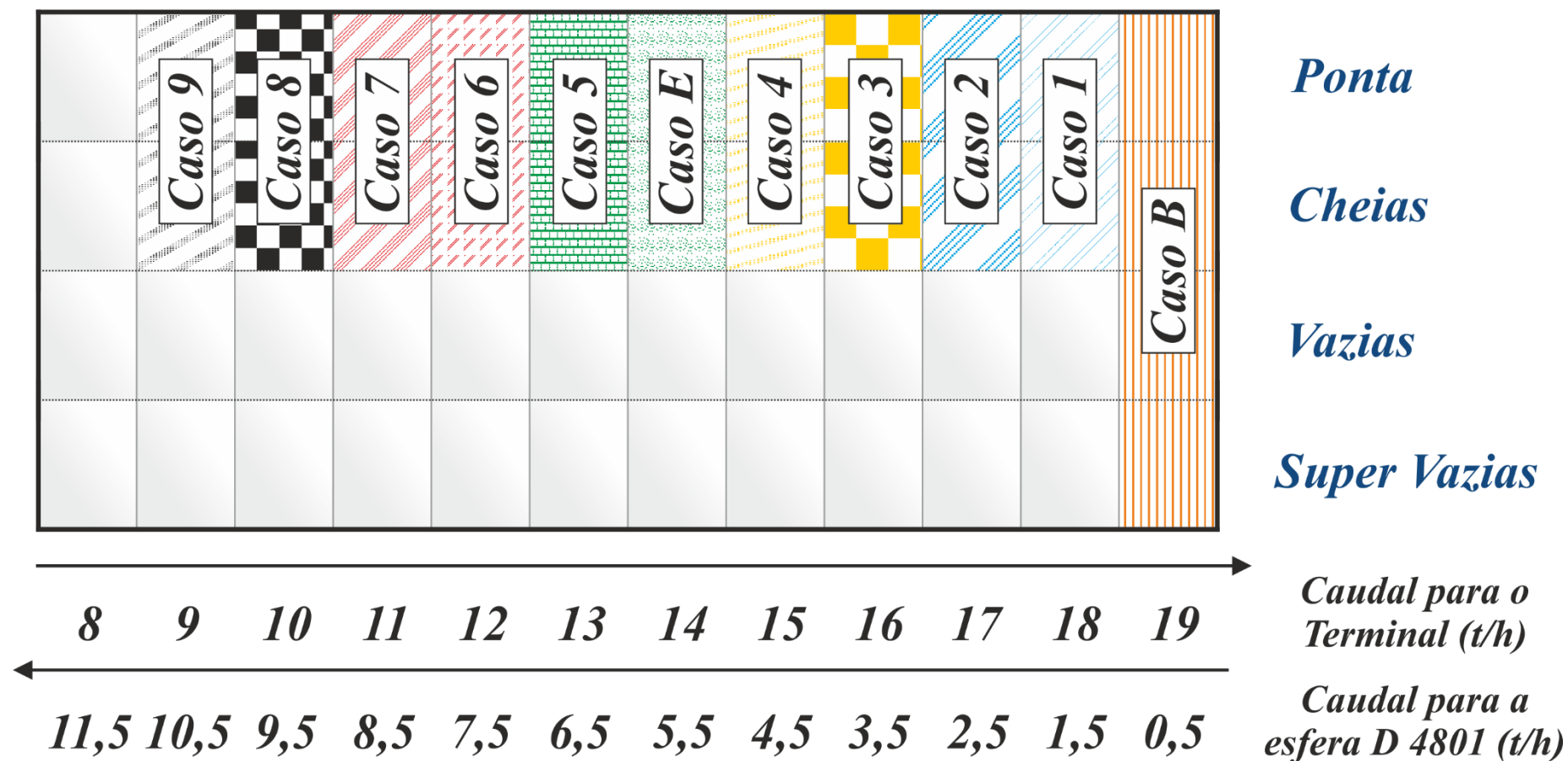


Figura 4.42 – Casos da análise de sensibilidade.

[Esta Página foi Propositadamente deixada em Branco]

Capítulo 5

Resultados e Discussão

Neste capítulo apresentam-se os resultados obtidos e a discussão dos mesmos.

Em primeiro lugar é feita uma descrição processual, com base em diagramas de *Mollier* dos vários sistemas presentes no terminal portuário e em seguida serão apresentados os valores calculados de *COP* e de eficiências politrópicas, de *design* e de processo.

Também serão apresentados os valores das perdas energéticas dos compressores, bem como os resultados da análise energética dos dois projectos estudados.

Por último, será apresentada a análise de sensibilidade feita e os resultados da optimização obtida.

5.1 Apresentação e Discussão dos Resultados Obtidos

Como já foi referido anteriormente, os diagramas de *Mollier* são representações importantes em sistemas de refrigeração, pois permitem uma avaliação do comportamento dos compostos, ao longo, do ciclo.

Nas figuras 5.1, 5.2, 5.3, 5.4 e 5.5 encontram-se representados os diagramas de *Mollier* mais importantes para o terminal portuário. Em seguida, será apresentada uma descrição de cada um dos mesmos.

Descrição da Recepção de Etileno:

A recepção do etileno no terminal portuário dá-se nas condições referidas no capítulo 2, encontrando-se estas representadas no diagrama de *Mollier*, através do estado 1, figura 5.1. A passagem do estado 1 para o 2, corresponde ao arrefecimento do etileno no permutador E0 202. Em seguida, o etileno entra no permutador tubular E0 203 e arrefece, condensa e subarrefece até ao estado 3. No E0 204 ocorre outro subarrefecimento do etileno, devido à troca de calor latente, em contra-corrente, com o etileno na forma gasosa proveniente do *boil off* do tanque de armazenagem e com o etileno, no estado gasoso, que provém do *drum* D0 201 e do permutador tubular E0 308, correspondendo ao caminho 3 – 4.

À saída do E0 204, a corrente de etileno é dividida em duas, indo uma para o permutador tubular E0 308 e outra para o *flash drum* D0 201. Em ambos os casos, as correntes vão passar por uma válvula de controlo, ocorrendo uma queda de pressão isentálpica, antes de entrarem no respectivo equipamento. No caso do *flash drum* D0 201, a corrente de etileno passa pela PCV0205, que controla a pressão de entrada no *drum*. Já no caso do permutador E0 308, a corrente líquida de etileno, tem de passar pela LCV0313, que controla o nível de líquido dentro desse mesmo permutador. No diagrama de *Mollier* podemos ver a acção das válvulas de controlo, através do caminho 4 – A, em que no estado A, temos uma mistura de fase gasosa e de fase líquida saturada. Ambas as válvulas têm um comportamento semelhante, logo ambas têm a mesma representação no diagrama, ou seja, o caminho 4 – A. A partir da etapa A, vamos ter a fase gasosa a ser aspirada para o primeiro andar dos compressores de *boil off*, que corresponde ao estado 13, passando primeiro no permutador de placas E0 204 e trocando calor latente, com a corrente líquida de etileno proveniente das liquefacções, ou seja, o caminho 12 – 13. O etileno líquido segue para o *drum* D0 201 e para o permutador E0 308, que corresponde ao estado 5.

De referir que o líquido que entra no permutador E0 308, permanece no equipamento, sendo apenas removida a vaporização do etileno.

Após a saída do *drum* D0 201, ocorre de novo uma queda de pressão isentálpica, através da válvula de controlo LCV0201, que controla o nível de líquido dentro do *flash drum*. Podemos ver o efeito da válvula através do caminho 5 – B. Tal como no estado A, o estado B, vai ter uma mistura de etileno gás e líquido saturado, sendo que o gás corresponde ao *boil off* do tanque de armazenagem e o líquido, ao etileno líquido que é armazenado.

O líquido armazenado no tanque vai corresponder ao estado 6, enquanto que, o *boil off* do tanque vai corresponder ao 7.

Para ambas as quedas de pressão isentálpicas, podemos obter a fracção de líquido e de gás através da regra da alavanca, aplicando-a nos caminhos 5 – 12 e 6 – 7, para a obtenção da fracção de etileno gasoso do *flash drum* e do E0 308 e do etileno gasoso, do *boil off* do tanque, respectivamente.

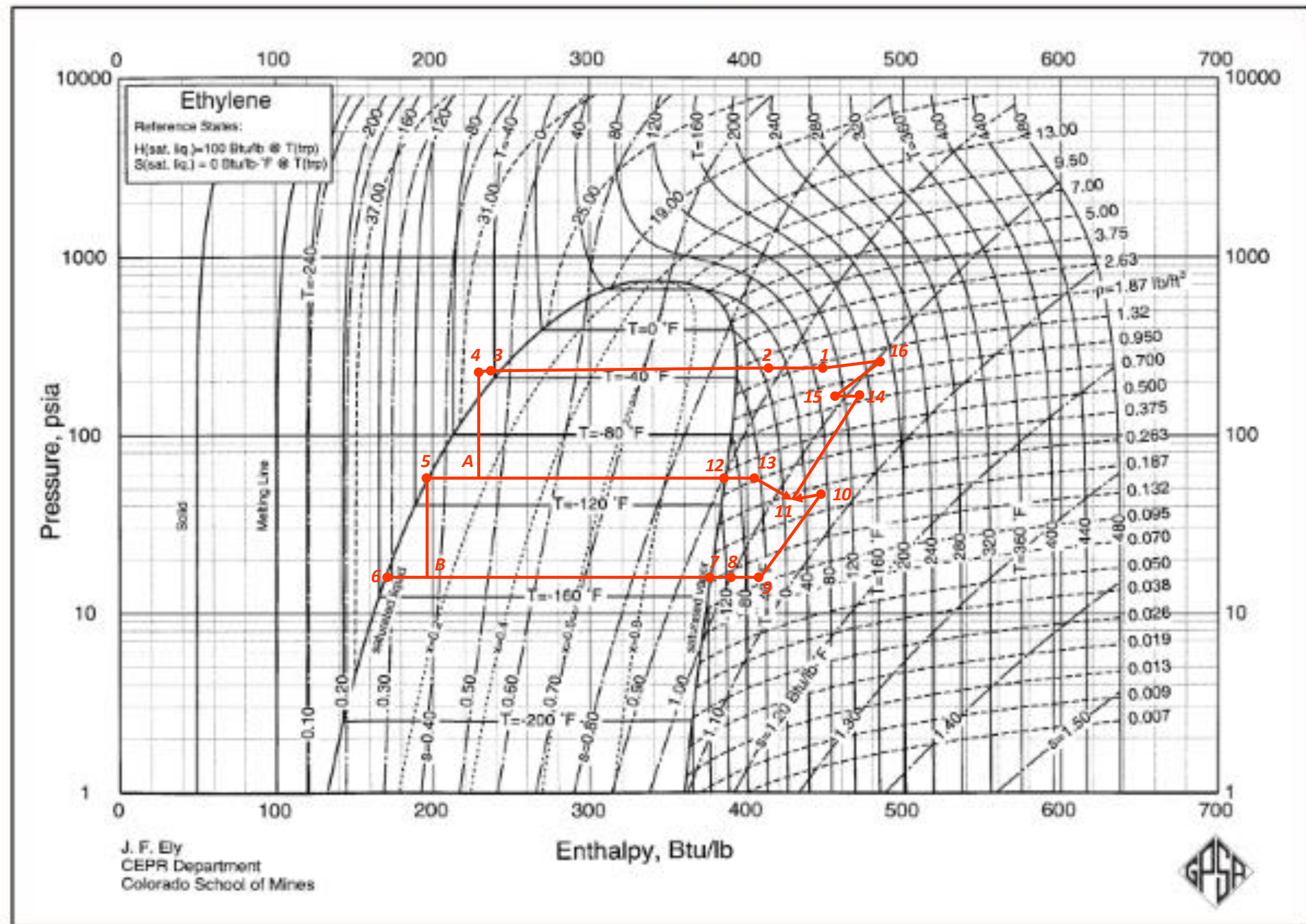


Figura 5.1 – Representação do diagrama de Mollier da recepção de etileno (Diagrama: [105]).

[Esta Página foi Propositadamente deixada em Branco]

O caminho 7 – 8, corresponde a um sobreaquecimento do etileno gasoso e deve-se, ao efeito do perfil de temperaturas que existe no tanque de armazenamento de etileno.

O caminho 8 – 9, tal como o caminho 12 – 13, corresponde a um sobreaquecimento da corrente de etileno gasoso. Isto deve-se à permuta de calor latente da corrente de *boil off*, no permutador de placas, E0 204, com o etileno proveniente das liquefacções.

Depois da passagem pelo permutador de placas, o etileno gasoso é aspirado pelo primeiro andar do compressor de *boil off*, o C0 203. A compressão corresponde a um caminho politrópico, encontrando-se representada no *Mollier*, através do caminho 9 – 10.

A aspiração do segundo andar do compressor C0 203, encontra-se à mesma pressão da compressão do primeiro andar, mas a uma temperatura inferior. Isto ocorre, principalmente porque num compressor alternativo existe sempre uma pequena quantidade de gás que não é comprimida e quando o pistão do andar de compressão, recua, esse gás que não foi comprimido, que ainda se encontra na câmara de compressão, sofre uma ligeira expansão, diminuindo a sua temperatura. Logo, a real aspiração do segundo andar do compressor, corresponde ao estado 11.

No estado 11 ocorre também a junção de duas correntes: a corrente da compressão do primeiro andar do compressor C0 203 e a corrente gasosa do *flash drum* e do E0 308, que provém do permutador de placas, encontrando-se ligadas ao estado 11, por setas.

No segundo andar ocorre outra compressão politrópica do etileno gasoso, ocorrendo o caminho 11 – 14.

Entre a compressão do segundo andar e a aspiração do terceiro andar, tem-se um arrefecimento do etileno, com água de refrigeração, através do *intercooler*, E0 205. Este arrefecimento é representado pelo caminho 14 – 15. Em seguida ocorre a compressão politrópica do terceiro andar, ocorrendo depois, o arrefecimento do etileno gasoso no *aftercooler*, E0 206. Podemos ver estes processos através dos caminhos 15 – 16 e 16 – 1, respectivamente. O diagrama de *Mollier* tem como etapa final, o estado 1, porque o etileno gasoso dos compressores vai se juntar, antes das liquefacções, com o etileno que provém da produção do *steam cracker*.

No caso das liquefacções se encontrarem paradas, ou seja, caso não se esteja a receber etileno da produção do *steam cracker*, o diagrama de *Mollier* tem uma representação semelhante ao da figura 5.1, mas em vez de ter o E0 202 e o E0 203, tem representado no mesmo sítio o permutador E0 302, ou seja, o caminho 1 – 3 é feito por esse mesmo permutador, à custa da vaporização de propileno, do ciclo de recepção de propileno. Neste caso o compressor, a ser utilizado, é o C0 204, que apresenta as mesmas condições de operação do C0 203.

A utilização do E0 302 e do C0 204, deve-se ao facto, de que o *boil off* do tanque de armazenamento de etileno continua a verificar-se, mas com um caudal menor, sem a chegada de etileno do complexo.

Descrição da Liquefacção de Etileno:

A figura 5.2 representa o ciclo de propileno, de uma liquefacção de etileno. Na realidade existem duas liquefacções, mas devido a apresentarem o mesmo diagrama de *Mollier*, apenas é apresentado e descrito um diagrama de *Mollier*.

O propileno proveniente do aero-arrefecedor é enviado para o reservatório D0 202, estado 1. Depois o líquido é enviado para o balão de expansão intermédio, passando primeiro pela válvula de controlo, LCV0273. Esta válvula controla o nível de líquido no D0 203 e provoca, uma queda de pressão isentálpica, levando o propileno ao estado A.

Neste estado temos uma mistura de gás e líquido saturado, sendo o gás aspirado para o terceiro andar do compressor centrífugo, estado 12 e o líquido, enviado para o acumulador D0 203, verificando-se o estado 2.

Antes de entrar no permutador de pré-arrefecimento de etileno, com propileno, o E0 202, o propileno líquido, sofre outra queda de pressão isentálpica, desta vez, na válvula de controlo LCV0275, que controla o nível de líquido nesse mesmo permutador.

Esta válvula coloca o propileno no estado B do diagrama, sendo o gás aspirado pelo segundo andar do compressor centrífugo, estado 9 e o líquido, enviado para o evaporador E0 202, estado 3.

O propileno líquido que provém do E0 202 é por último, enviado para o evaporador E0 203, passando primeiro por outra válvula de controlo, a LCV0278. Esta válvula controla o nível de líquido no E0 203 e produz uma queda de pressão isentálpica no propileno, de modo a que este possa arrefecer, condensar e subarrefece o etileno gasoso, ou seja, caminho 3 – C. O propileno líquido permanece no permutador tubular, estado 4, mas o gás obtido é aspirado para o primeiro andar do compressor centrífugo, estado 5.

Por acção do pré-rotário⁹ do compressor ocorre um ligeiro sobreaquecimento da fase gasosa do evaporador E0 203, como podemos ver pelo caminho 5 – 6. Depois dá-se a compressão politrópica do gás até ao estado 7.

Quando ocorre a aspiração do segundo andar do compressor, o propileno gasoso proveniente da vaporização do permutador E0 202, encontra-se a uma pressão maior que a pressão interna de compressão e ao ocorrer, a mistura da corrente de aspiração com a de compressão, produz-se a real aspiração do segundo andar do compressor centrífugo, correspondendo esta, ao estado 8. De seguida o gás no estado 8 é comprimido politropicamente até ao estado 10.

Mais uma vez dá-se a mistura de uma corrente de aspiração, com uma corrente de compressão interna, obtendo-se o estado 11. A corrente de aspiração corresponde à aspiração do terceiro andar, que é composta pela vaporização de propileno do reservatório D0 203 e a compressão, corresponde à compressão politrópica do segundo andar, ou seja, ao estado 10.

No terceiro andar do compressor centrífugo, o gás é comprimido politropicamente até ao estado 13, que corresponde às condições de entrada ao aero-arrefecedor com ar. O aero-arrefecedor tem a função de condensar o propileno, obtendo-se o estado 1 e fechando-se o ciclo de refrigeração.

De realçar que o compressor por ser centrífugo é composto por três impulsores (*impellers*) num eixo rotacional movido por energia elétrica (rotor), contendo seis câmaras. As câmaras de número ímpar correspondem às aspirações do compressor, enquanto que as de número par, correspondem às compressões do mesmo.

Descrição da Recepção de Propileno:

Na figura 5.3 encontra-se representado o diagrama da recepção de propileno no terminal portuário. O propileno é recebido no estado líquido nas condições, já referidas no capítulo 2 e correspondentes ao estado 1. Em seguida, este é subarrefecido no permutador E0 307 através da troca de calor latente com água salgada, correspondendo ao caminho 1 – 2.

⁹ Conjunto de pás radiais articuladas, colocadas na aspiração do compressor, a montante da roda. A variação das pás do pré-rotário permite controlar o caudal de aspiração da roda.

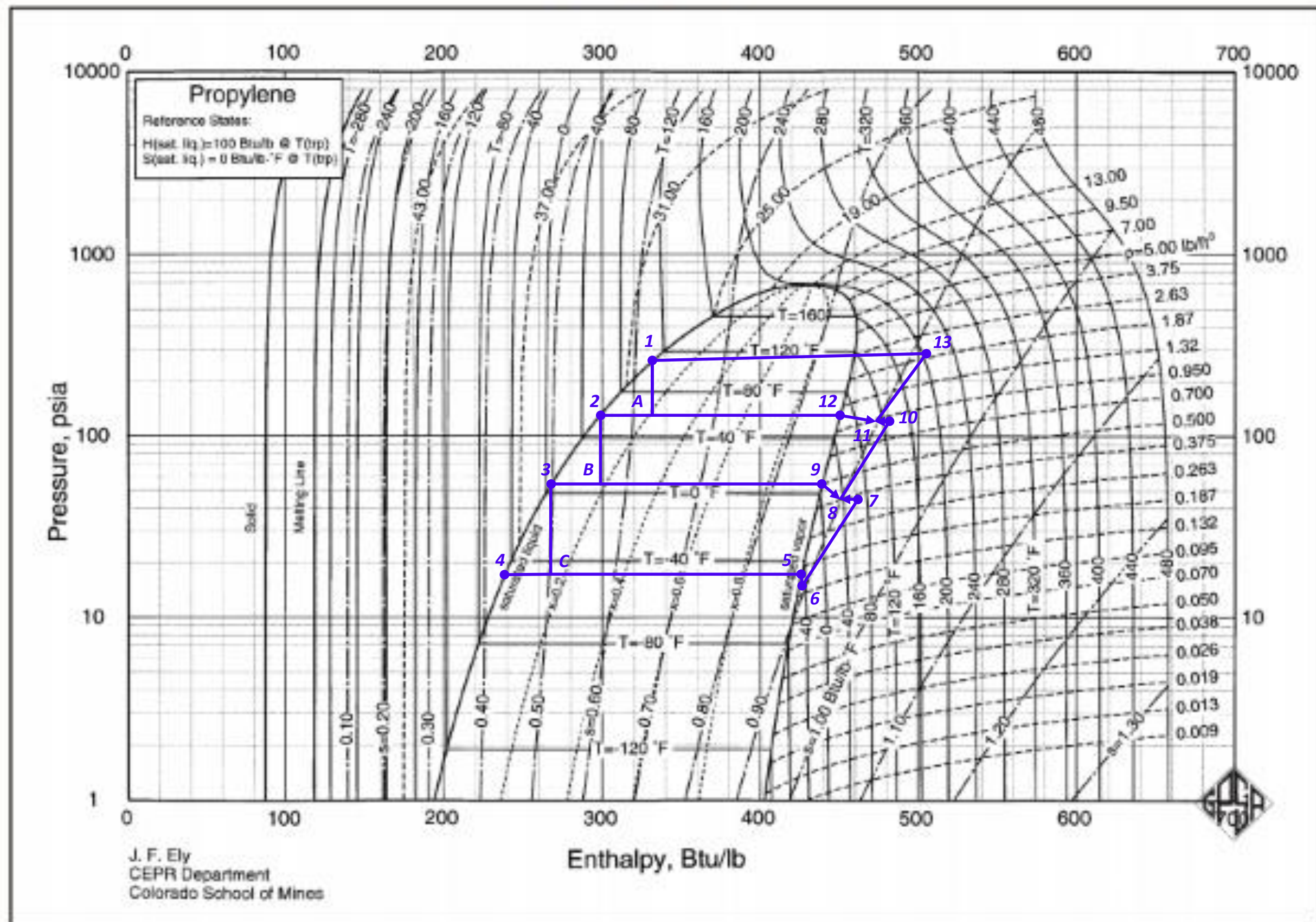


Figura 5.2 – Representação do diagrama de Mollier das liquefações (Diagrama: [105]).

[Esta Página foi Propositadamente deixada em Branco]

Antes de entrar no *flash drum* D0 303, o propileno sofre uma expansão da válvula de controlo PCV0302, que controla a pressão no *flash drum*. Esta expansão provoca uma queda de pressão isentálpica, que põe o propileno no estado A. A seguir à válvula, temos também, a junção com a corrente que provém do reservatório D0 305, que será descrito mais há frente no texto.

No *flash drum* vamos ter uma fase gasosa que é aspirada para o segundo andar do compressor de *boil off*, correspondendo ao estado 9 e uma fase líquida, que corresponde ao estado 3. À saída do D0 303 existem dois caminhos possíveis: o propileno pode ir subarrefecer no permutador E0 308, devido à vaporização de etileno, ou então, pode ser enviado para o E0 302 para ajudar a arrefecer, condensar e subarrefecer o *boil off* de etileno, no caso de não se estar a receber etileno no terminal, ajudando à manutenção do sistema de etileno.

O subarrefecimento do propileno encontra-se representado pelo caminho 3 – 4, enquanto que o E0 302 corresponde ao estado C. O estado C é obtido através de uma queda de pressão isentálpica, através da passagem pela válvula de controlo LCV0310, que controla o nível de líquido no E0 302.

A seguir ao E0 308, o propileno passa por uma outra válvula de controlo, a LCV0302, que controla o nível de propileno nesse mesmo permutador e através de uma queda de pressão isentálpica, obtém-se o estado B. O líquido do estado C permanece no permutador tubular E0 308, sendo o gás aspirado para o primeiro andar dos compressores de *boil off*. Já o líquido do estado B, é enviado para o tanque de armazenamento de propileno, que corresponde ao estado 5, sendo o gás enviado para a aspiração do primeiro andar dos compressores de *boil off*. Ambos os propilenos no estado gasoso são misturados, correspondendo à aspiração do primeiro andar, ou seja, ao estado 6. O caminho 6 – 7 deve-se ao facto de existir no tanque de armazenamento, um perfil de temperaturas, tendo o seu topo e o seu fundo, temperaturas diferentes.

O caminho 7 – 8 corresponde à compressão politrópica do propileno gasoso, no primeiro andar de compressão.

A compressão do primeiro andar dos compressores de *boil off*, na realidade, é usada para produzir o efeito *flash*, no *flash drum* D0 303. Ou seja, a corrente gasosa da compressão, não vai sofrer uma mudança de fase e vai sair juntamente com a corrente gasosa, provocada pelo efeito da válvula de controlo, PCV0302, sendo ambas aspiradas para o segundo andar dos compressores de *boil off*. Logo podemos representar este processo, através do estado 10.

Os caminhos 10 – 11 e 11 – 12, vão corresponde às compressões politrópicas do segundo e terceiro andar dos compressores de *boil off*, respectivamente.

Por último temos o aero-arrefecedor a ar, que vai arrefecer e condensar o propileno, produzindo o caminho 12 – 13 (de verão este aero-arrefecedor é substituído pelo permutador E0 306, que usa água salgado como fluido refrigerante). O estado 13 encontra-se no mesmo local que o estado 1, mas ambos não se encontram fisicamente ligados na realidade, apenas apresentam condições físicas semelhantes. O estado 13 vai corresponder ao reservatório D0 305. A seguir ao D0 305 temos uma válvula de controlo que produz uma queda de pressão isentálpica, obtendo-se o estado D.

Esta válvula é a LCV0305 e controla o nível de líquido dentro do reservatório.

Como já foi mencionado anteriormente, a corrente proveniente do D0 305 vai-se juntar com a corrente do E0 307, enviando-as para o *flash drum*. O gás produzido pelo estado D é aspirado para o segundo andar do compressor de *boil off*, juntamente com o gás proveniente do estado A. O líquido do estado D, segue o mesmo caminho que o líquido do estado A.

Descrição da Refrigeração de Butadieno:

Na figura 5.4 está representada o ciclo de refrigeração de 1,3-butadieno, utilizando propileno como fluido frigorigénio. O estado 1 corresponde, às condições presentes no reservatório D0 605, que recebe o propileno líquido proveniente do aero-arrefecedor. Em seguida o propileno passa por uma válvula de controlo, que provoca uma queda de pressão isentálpica, colocando-o no estado A. Neste estado, vamos ter uma mistura de propileno gasoso e líquido saturado, sendo esta mistura alimentada ao *flash drum* D0 604. O propileno líquido é alimentado aos permutadores tubulares de subarrefecimento do 1,3-butadieno, E0 602, E0 603 e E0 604, correspondendo ao estado 2. O *flash drum* D0 604 vai corresponder ao estado A.

Os permutadores de subarrefecimento do 1,3-butadieno são mantidos sempre imersos em propileno líquido, sendo o propileno vaporizado, aspirado directamente para o primeiro andar do compressor. O propileno gasoso produzido pelo efeito da válvula de controlo LCV0604, que controla o nível de líquido no *flash drum*, é também aspirado para o primeiro andar do compressor. A junção destas duas correntes gasosas leva ao estado 3, que sobreaquece ligeiramente na entrada do compressor, daí o caminho 3 – 4. Os caminhos 4 – 5 e 5 – 6 vão corresponder a compressões politrópicas do segundo e terceiro andar do compressor, respectivamente. Após a compressão, o propileno gasoso é alimentado ao aero-arrefecedor, que arrefece e condensa o propileno com ar. A acção do aero-arrefecedor corresponde ao caminho 6 – 1, sendo o propileno líquido enviado para o reservatório D0 605, fechando-se o ciclo de refrigeração.

Descrição da Recepção de Butadieno:

Na figura 5.5 encontra-se representado o diagrama de *Mollier* da recepção do 1,3-butadieno. O butadieno, tal como o propileno, é recebido no terminal portuário na fase líquida, no estado 1. Este é subarrefecido no permutador tubular E0 602, correspondendo ao caminho 1 – 2. Em seguida, o butadieno sofre uma queda de pressão isentálpica na válvula de controlo FCV604, que controla o caudal de saída do permutador E0 602, encontrando-se esta, representada no diagrama de *Mollier* através do caminho 2 – 3.

O butadieno segue para o “piano de válvulas”, que é constituído por um conjunto de válvulas de corte, que não se representam no diagrama. De seguida, o butadieno entra na esfera de armazenamento, encontrando-se no estado 3. De modo a reduzir-se a vaporização do 1,3-butadieno, o produto de fundo do tanque é removido do mesmo e bombeado, pela bomba P0 602 + R, para os permutadores tubulares E0 603 e E0 604. Nestes permutadores vai ocorrer o subarrefecimento do butadieno, voltando depois, a reintroduzi-lo na esfera. Em termos do diagrama de *Mollier*, o caminho 3 – 5, representa o aumento de pressão por parte da bomba centrífuga e o caminho 3 – 4, verifica-se devido à perda de carga em linha dessa mesma pressão. Os caminhos 4 – 6 e 5 – 7, representam o subarrefecimento do butadieno nos permutadores E0 603 e E0 604, respectivamente.

Eficiência dos vários Sistemas no Terminal Portuário:

Após a descrição dos vários processos do terminal portuário pode-se então fazer, uma avaliação do rendimento dos seus sistemas de refrigeração, com base nos diagramas de *Mollier*. Este tipo de avaliação é feita a partir do cálculo dos coeficientes de *performance* dos sistemas, sendo esta, complementada com o cálculo das eficiências politrópicas dos vários compressores.

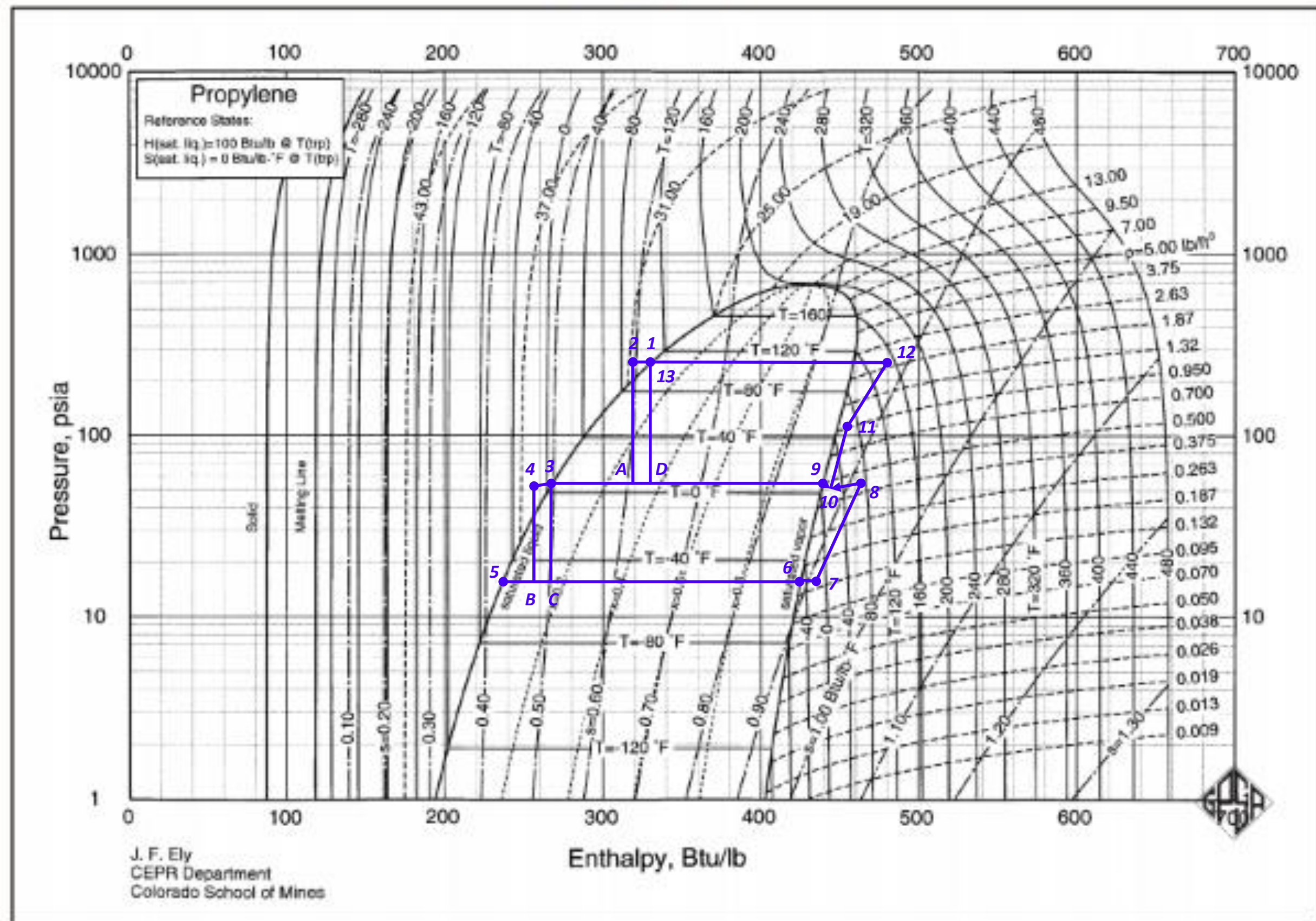


Figura 5.3 – Representação do diagrama de Mollier da recepção de propileno (Diagrama: [105]).

[Esta Página foi Propositadamente deixada em Branco]

Como já se tinha referido anteriormente, os coeficientes de *performance* podem ser calculados com base nas equações 4.28, 4.29, 4.30, 4.31, 4.32, 4.33, 4.34 e 4.35, sendo que nas tabelas 5.1, 5.2 e 5.3 encontram-se representados, esses mesmos coeficientes, para todos os sistemas de refrigeração no terminal. A tabela 5.1 é referente aos processos de *design*, com todos os equipamentos em funcionamento, a tabela 5.2 está relacionada com os processos de *design*, com os mesmos equipamentos em funcionamento, que no caso real e a tabela 5.3, é alusiva aos processos na realidade. De uma forma semelhante, as tabelas 5.4, 5.5 e 5.6 representam os valores das eficiências politrópicas para os compressores envolvidos nos processos.

Tabela 5.1 – COP de design com todos os equipamentos em funcionamento.

<i>Ciclos de Refrigeração</i>	COP_{HP}	COP_R
Recepção de Etileno	6,89	5,89
Liquefacção de Etileno	2,50	1,50
Recepção de Propileno	3,19	2,19
Refrigeração de 1,3-butadieno	3,11	2,11

Tabela 5.2 – COP de design com os mesmos equipamentos em funcionamento, que o caso real.

<i>Ciclos de Refrigeração</i>	COP_{HP}	COP_R
Recepção de Etileno	4,89	3,89
Liquefacção de Etileno	2,06	1,06
Recepção de Propileno	3,31	2,31
Refrigeração de 1,3-butadieno	3,11	2,11

Tabela 5.3 – COP reais dos processos.

<i>Ciclos de Refrigeração</i>	COP_{HP}	COP_R
Recepção de Etileno	4,22	3,22
Liquefacção de Etileno	2,01	1,01
Recepção de Propileno	2,97	1,97
Refrigeração de 1,3-butadieno	3,72	2,72

Tabela 5.4 – Eficiências de design com todos os equipamentos em funcionamento.

<i>Compressores</i>	$\eta_{ad.}$	$\eta_{polit.}$
C0 202 (A,B)		
1º Andar	71,89	73,94
2º Andar	74,28	75,92
3º Andar	72,66	74,33
C0 203 (A,B)		
1º Andar	92,97	93,71
2º Andar	90,91	91,95
3º Andar	47,32	49,15
C0 301 (A,B,C)		
1º Andar	92,41	93,09
2º Andar	92,14	92,68
3º Andar	93,76	94,12
C0 601 + R		
1º Andar	68,51	70,23
2º Andar	84,45	85,55

Tabela 5.5 – Eficiências de design com os mesmos equipamentos em funcionamento, que o caso real.

<i>Compressores</i>	$\eta_{ad.}$	$\eta_{polit.}$
C0 202 (B)		
1º Andar	75,57	77,35
2º Andar	78,42	79,79
3º Andar	76,01	77,47
C0 203 (B)		
1º Andar	92,97	93,71
2º Andar	90,91	91,95
3º Andar	47,32	49,15
C0 301 (A)		
1º Andar	92,43	93,11
2º Andar	92,15	92,69
3º Andar	92,74	93,15
C0 601 + R		
1º Andar	68,51	70,23
2º Andar	84,43	85,53

Tabela 5.6 – Eficiências reais dos processos.

<i>Compressores</i>	$\eta_{ad.}$	$\eta_{polit.}$
C0 202 (B)		
1º Andar	75,74	77,52
2º Andar	76,00	77,52
3º Andar	75,80	77,09
C0 203 (B)		
1º Andar	51,62	56,27
2º Andar	94,97	95,56
3º Andar	42,27	44,30
C0 301 (A)		
1º Andar	68,59	71,11
2º Andar	64,63	67,00
3º Andar	65,63	66,78
C0 601 + R		
1º Andar	58,36	60,47
2º Andar	80,19	81,12

Dos ciclos de refrigeração estudados, não foi possível calcular o coeficiente de *performance* real do ciclo de *boil off* de etileno, nem as eficiências dos compressores na realidade, porque o *steam cracker* é uma unidade de produção contínua e o terminal funciona, também de forma contínua. Este ciclo apenas estaria em funcionamento quando não ocorresse a recepção de etileno, tendo sido apenas calculados os parâmetros teóricos de *design*.

Este ciclo apresenta um COP_{HP} de 2,62 e um COP_R de 1,62. No caso do compressor C0 204, este apresenta as seguintes eficiências politrópicas, 97,28 %, 99,00 % e 66,83 %, para o primeiro, o segundo e terceiro andares, respectivamente, em termos de *design*.

Verifica-se que, com excepção do COP_{HP} e do COP_R do ciclo de refrigeração do 1,3-butadieno, os outros coeficientes de *performance* reais baixaram em relação aos de *design*. Isto deve-se principalmente a dois factores: ou os ciclos apresentam caudais mais baixos que no caso de *design*, ou apresentam eficiências politrópicas mais baixas que o *design*. No caso do ciclo de refrigeração do 1,3-butadieno, os coeficientes de *performance* aumentam, porque o caudal de propileno gasoso no *drum* de aspiração D0 604 é bastante elevado. Através da tabela 5.7, podemos verificar as perdas ou ganhos nos coeficientes de *performance* dos vários ciclos do terminal.

Tabela 5.7 – Relação entre os coeficientes de *performance* reais e os de *design*.

<i>Ciclos de Refrigeração</i>		COP_{HP}		COP_R
Recepção de Etileno	↓	15,27 %	↓	19,11 %
Liquefacção de Etileno	↓	2,67 %	↓	5,18 %
Recepção de Propileno	↓	10,30 %	↓	14,75 %
Refrigeração de 1,3-butadieno	↑	19,42 %	↑	28,61 %

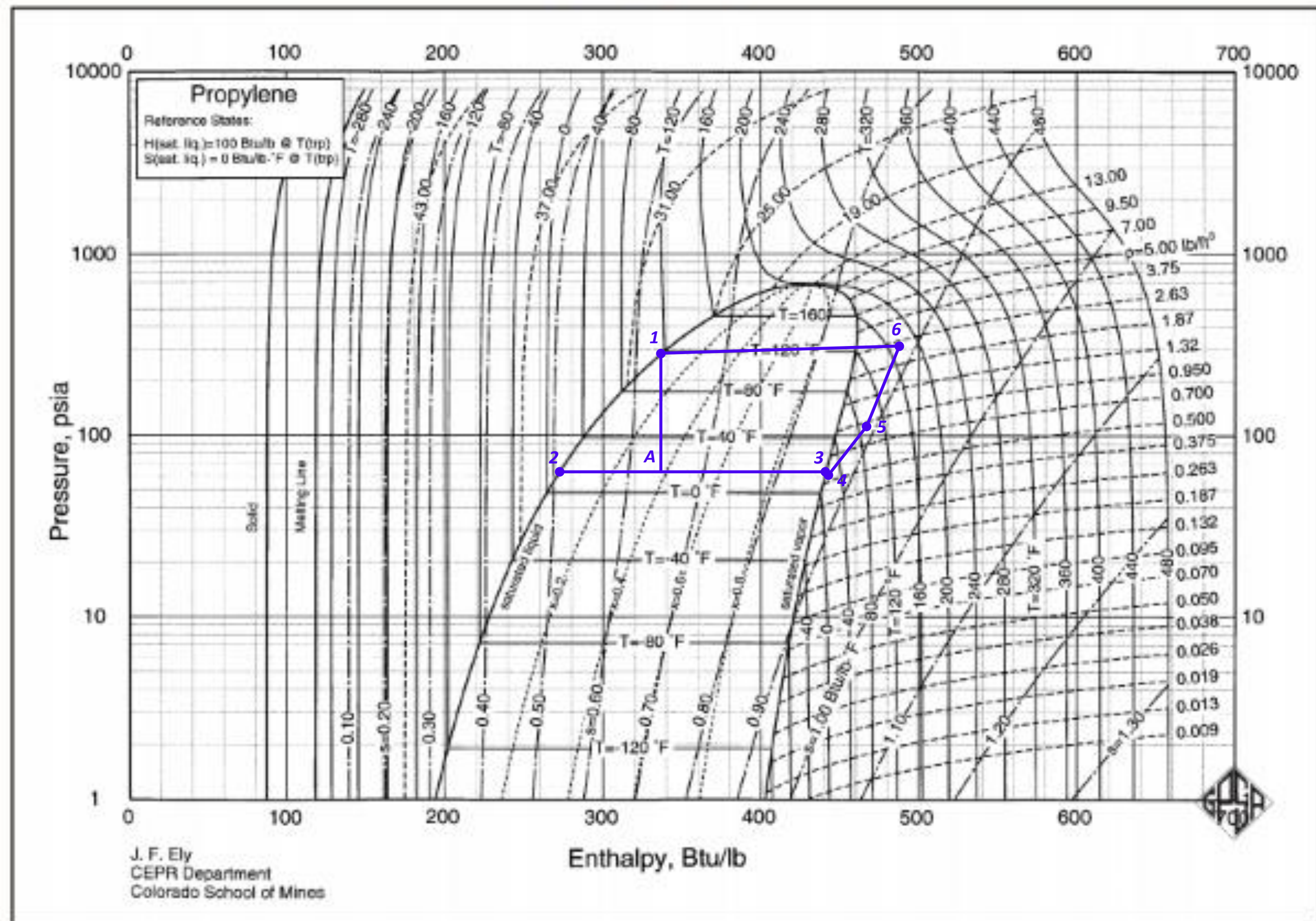


Figura 5.4 – Representação do diagrama de Mollier do ciclo de refrigeração de 1,3-butadieno (Diagrama: [105]).

[Esta Página foi Propositadamente deixada em Branco]

Para além dos coeficientes de *performance*, um sistema que utilize equipamentos como os compressores, têm sempre perdas energéticas nas caixas multiplicadoras. Estes tipos de perdas devem-se a perdas na forma de calor, nos redutores da caixa de engrenagens. Num compressor podem existir outros tipos de perdas energéticas, nomeadamente: perdas no próprio motor eléctrico, perdas no acoplamento motor-compressor ou, no caso dos compressores alternativos, perdas devido ao atrito no próprio pistão [106]. Na tabela 5.8 encontram-se representadas as perdas energéticas estimadas, para os redutores nos vários compressores.

Tabela 5.8 – Perdas energéticas estimadas dos compressores.

Compressores	Perdas (kJ/h)	Perdas (kW)	Perdas (kW-h/t) *
C0 202 B	153434,51	42,62	4,67
C0 203 A	475025,54	131,95	14,46
C0 301 A	315181,66	87,55	6,78
C0 601	258167,11	71,71	15,41
C0 601R	258167,11	71,71	15,41

* As perdas foram normalizadas por tonelada de chegada de produto.

A obtenção destes valores foi feita com base nos consumos reais e nos consumos de *design*, visto a diferença entre ambos, corresponder principalmente a perdas energéticas.

Projectos Estudados para o Terminal Portuário:

Todas as máquinas eléctricas alimentadas com corrente alterna convertem a energia eléctrica fornecida, em trabalho mecânico e calor. Esta energia mede-se em kW-h e denomina-se energia ativa, sendo que, os receptores que absorvem unicamente este tipo de energia denominam-se resistivos.

Certos receptores necessitam de campos magnéticos para o seu funcionamento (motores, transformadores, etc.) e consomem outro tipo de energia denominada energia reativa.

Isto porque, este tipo de cargas, denominadas indutivas, absorvem energia da rede durante a criação dos já referidos, campos magnéticos, que necessitam para o seu funcionamento e entregam-na durante a destruição dos mesmos.

Esta transferência de energia entre os receptores e a fonte, provoca perdas nos condutores, quedas de tensão nos mesmos e um consumo de energia suplementar, que não é aproveitada diretamente pelos receptores.

A conexão de cargas indutivas numa instalação provoca o desfasamento, entre a onda de intensidade e a tensão. O ângulo ϕ mede este desfasamento e indica a relação entre a intensidade reativa (indutiva) de uma instalação e a intensidade ativa da mesma.

Assim, o co-seno de ϕ , que também é denominado por fator de potência, é uma grandeza que verifica a eficácia com que a corrente eléctrica é convertida em trabalho útil.

Um fator de potência igual a um significa que não há consumos de energia reativa, sendo o fator de potência tanto mais baixo, quanto maior for o consumo de energia reativa.

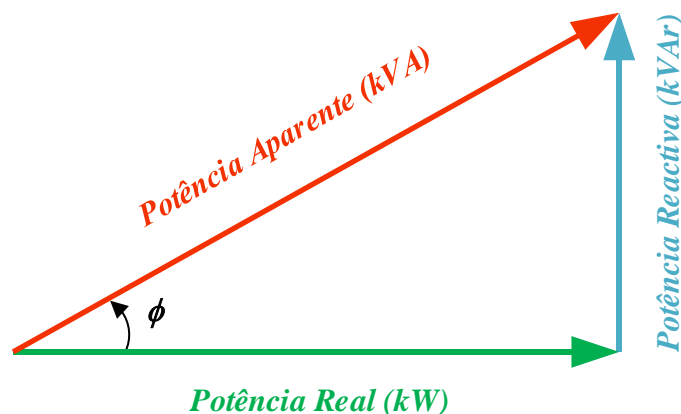


Figura 5.5 – Representação gráfica do factor de potência [107].

Com base nisto, pode-se calcular a potência de um equipamento, sabendo a intensidade consumida desse mesmo equipamento, através de equação 5.1. Nesta mesma equação, surge o termo $\sqrt{3}$ devido ao facto da corrente utilizada no terminal, ser corrente trifásica. Caso a corrente fosse monofásica, o termo $\sqrt{3}$ seria substituído por $\sqrt{1}$.

$$Pot. = \sqrt{3} \cdot Volt. \cdot \cos \phi \cdot I \quad (Eq. 5.1)$$

Conforme já foi referido em outros capítulos, foram estudados dois projectos a implementar no terminal portuário. Os projectos consistiram na análise, em termos energéticos, da implementação de variadores de velocidade nos motores eléctricos dos compressores e de permutadores tubulares nas liquefacções.

A implementação de variadores de velocidade permite a obtenção de certos benefícios, como:

- Poupança de energia;
- Operação mais suave;
- Controlo da aceleração;
- Diferentes velocidades de funcionamento para processos diferentes;
- Arranque suave e baixa intensidade de arranque;
- Paragem controlada sem golpes de ariete;
- Não é necessária a compensação do factor de potência;
- Compensações alterando variáveis de processo;
- Operação lenta para fins de instalação e manutenção;
- Ajuste da taxa de produção;
- Controlo de posicionamento preciso;
- Controlo de binário ou tensão;
- Menor manutenção mecânica graças à redução do *stress* mecânico.

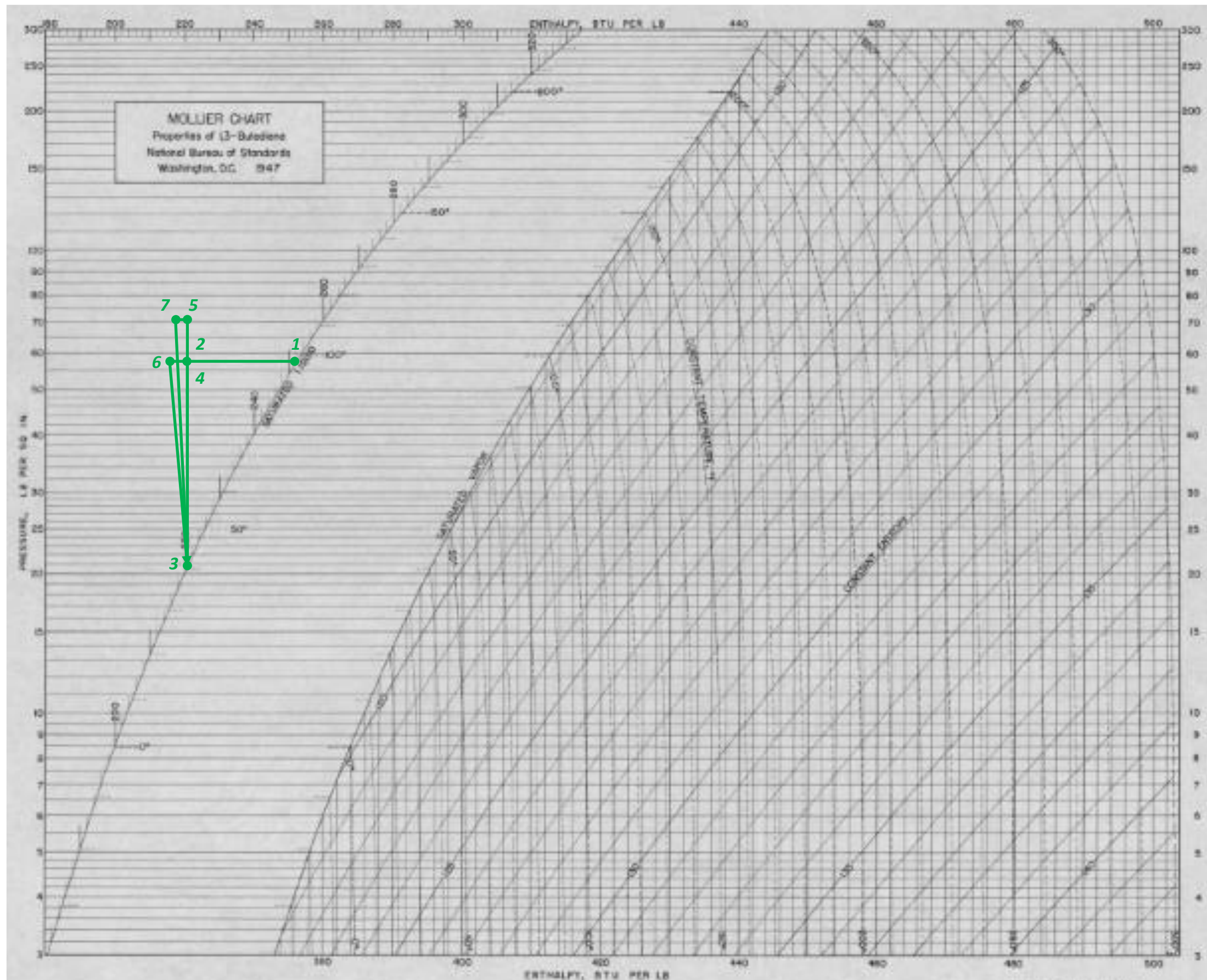


Figura 5.6 – Representação do diagrama de Mollier da recepção de 1,3-butadieno (Diagrama: [108]).

[Esta Página foi Propositadamente deixada em Branco]

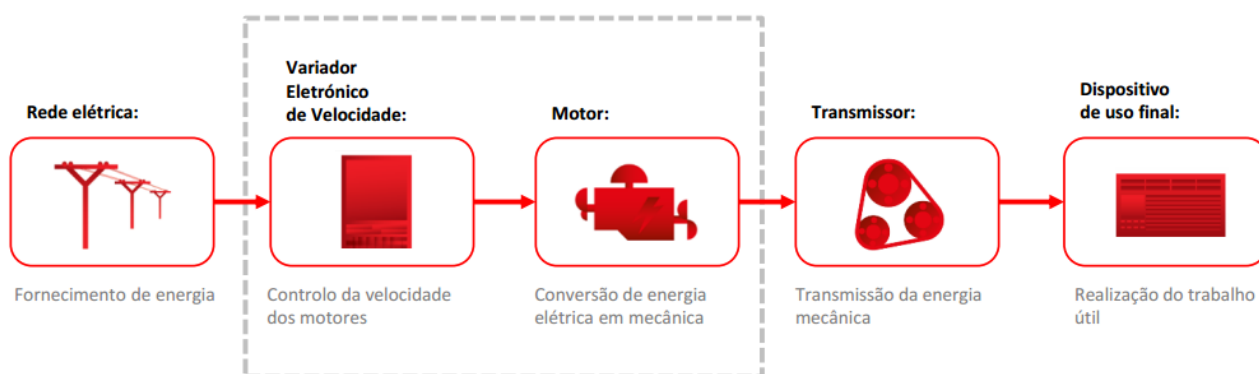


Figura 5.7 – Representação esquemática da implementação de variadores de velocidade [109].

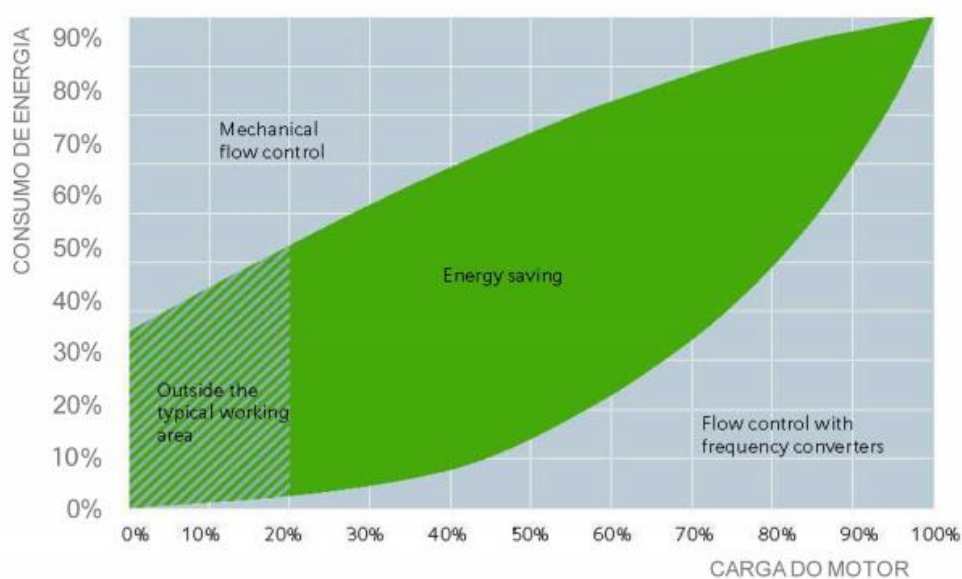


Figura 5.8 – Comparação do consumo de energia de sistemas de controlo manuais com variadores de frequência [110].

Nas figuras seguintes encontram-se representados os dados recolhidos da liquefacção A e B, ou seja, o caudal de chegada de etileno às liquefacções e o consumo dos compressores C0 202 A e B.

As variáveis das figuras 5.9 e 5.10 podem-se relacionar, obtendo-se uma estimativa de quanta energia se consome, por tonelada de etileno recebida no terminal portuário.

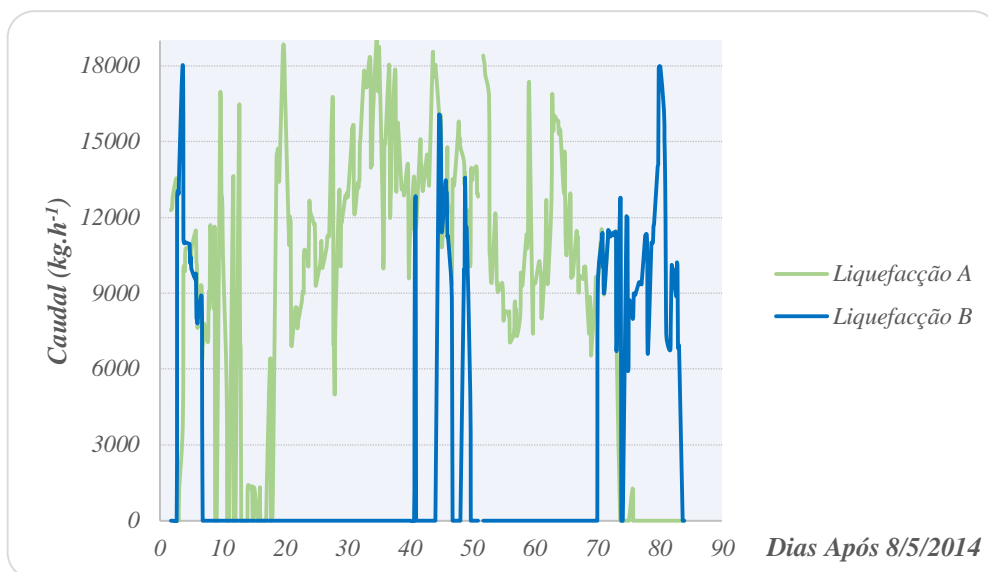


Figura 5.9 – Caudal de etileno recebido nas liquefacções.

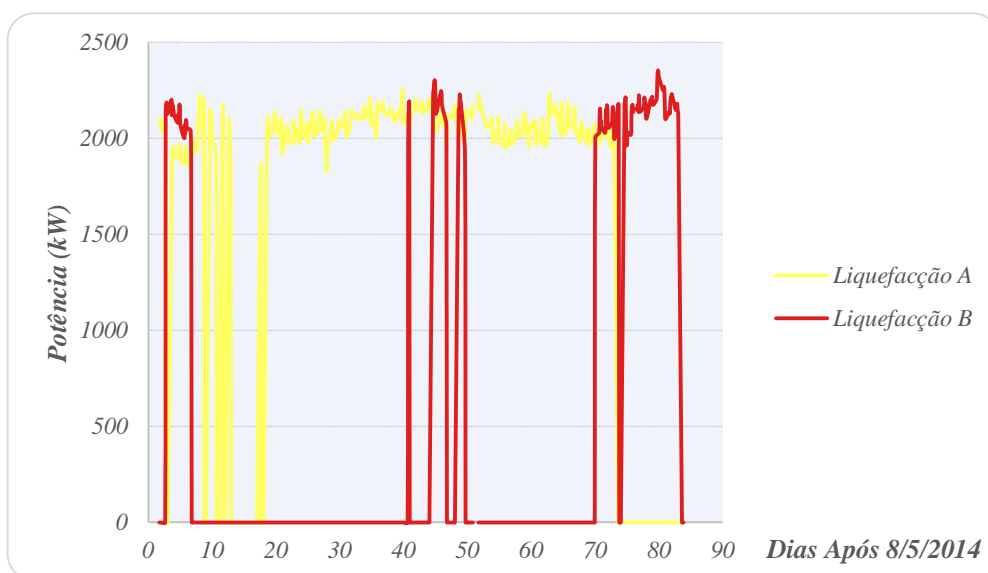
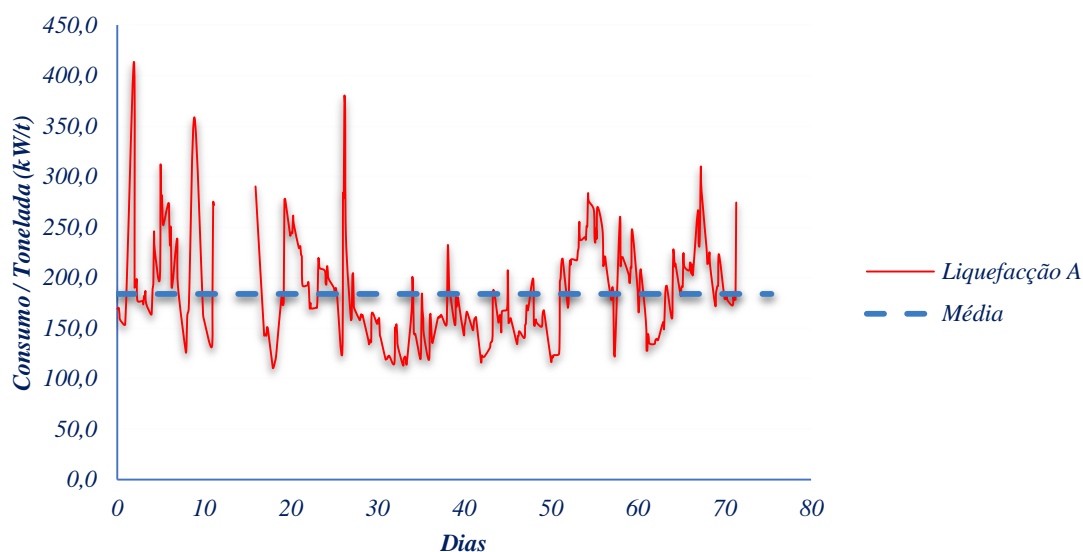


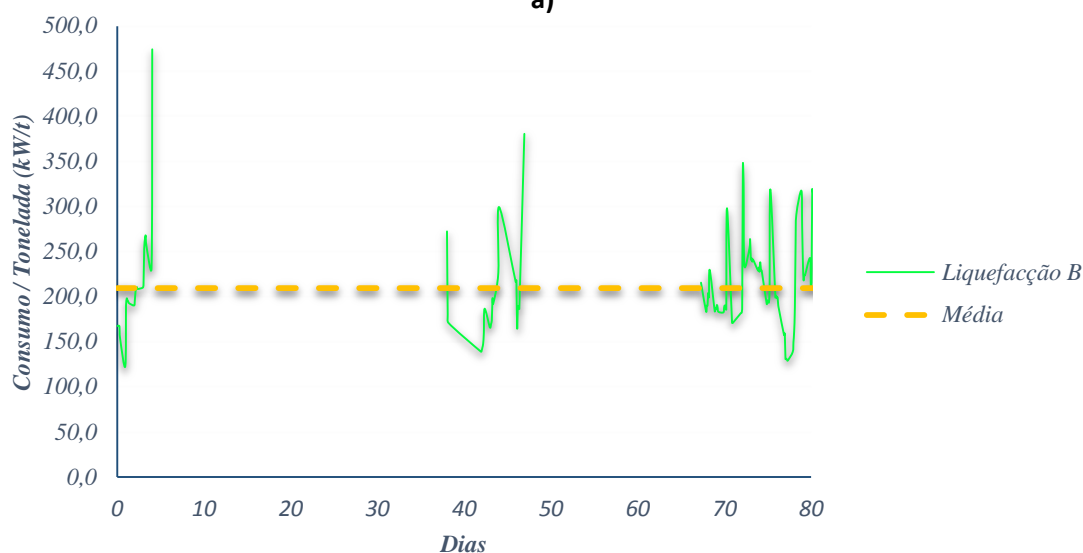
Figura 5.10 – Consumo nos compressores centrífugos das liquefacções.

De forma a se poder avaliar, o que a implementação de um variador de velocidade poderia proporcionar, em termos energéticos, terá que se obter o consumo médio por tonelada de etileno na realidade e compara-la, com o consumo por tonelada de etileno do caso de *design*. Pela figura 5.11, pode-se verificar que o consumo médio por tonelada é de 183,87 e 209,54 kW-h/t, para a liquefacção A e liquefacção B, respectivamente. Fazendo a média entre estes dois valores, obtém-se o valor de 198,70 kW-h/t.

Em termos de *design*, cada liquefacção consome cerca de 2155 kW, com uma recepção máxima de 16 t/h de etileno. Com base nisto, ao fazer-se a relação entre o *design* e o caso real, obtém-se uma poupança de 62,01 kW-h/t.



a)



b)

Figura 5.11 – Consumo por etileno recebido do complexo nas liquefacções: **a)** liquefacção A e **b)** liquefacção B.

A implementação de permutadores tubulares de titânio, que utilizam água salgada como agente refrigerante, figura 5.12, tem como objectivo o auxílio na condensação do propileno, principalmente nos meses de verão, devido a limitações na área de transferência disponível, por causa das elevadas temperatura ambiente, que afectam os aero-arrefecedores. Estudaram-se dois casos: no primeiro, os permutadores encontram-se instalados em série com os aero-arrefecedores e no segundo, os aero-arrefecedores encontram-se desligados, muito embora não sejam removidos do ciclo de refrigeração. Em ambos os casos foi calculado o consumo no compressor centrífugo, variando-se o caudal de alimentação de etileno e fixando-se as eficiências de *design*. Na tabela 5.9 podem-se verificar as eficiências politrópicas de *design* utilizadas, bem como os consumos de *design* obtidos, enquanto que na tabela 5.10, encontram-se os resultados obtidos para ambos os casos estudo.

Tabela 5.9 – Dados de design calculados.

Caso	Caudal de Etileno (kg/h)	$\eta_{\text{polit.}}$ 1º Andar	$\eta_{\text{polit.}}$ 2º Andar	$\eta_{\text{polit.}}$ 3º Andar	Caudal de Kickback (t/h)	Consumo (kW)
1	16000,00	79,28	75,95	74,39	0,548	2146,63
2	12000,00	74,24	78,06	76,10	5,146	2213,47
3	10000,00	74,32	79,09	77,07	7,633	2239,45
4	8000,00	74,60	80,13	77,93	9,843	2230,60
5	6000,00	75,81	81,16	78,94	12,287	2240,96

Tabela 5.10 – Avaliação da poupança energética obtida pela implementação de permutadores com água salgada nas liquefacções de etileno.

Caso	Caudal de Kickback (t/h)	Consumo (kW)	Caudal de Água Salgada (t/h)	Caso Estudo vs. Design (kW)
Com Aero-arrefecedor em Série com o Permutador Tubular				
1	0,059	2111,25	86,864	↓ 35,38
2	4,699	2181,56	78,647	↓ 31,91
3	7,319	2223,95	74,199	↓ 15,50
4	9,566	2221,19	70,385	↓ 9,42
5	12,104	2230,22	66,513	↓ 10,75
Com Permutador Tubular				
1	0,000	2106,48	758,456	↓ 40,14
2	4,632	2179,12	724,810	↓ 34,35
3	8,610	2217,76	689,422	↓ 21,69
4	9,216	2206,92	645,448	↓ 23,68
5	10,905	2215,47	623,095	↓ 25,49

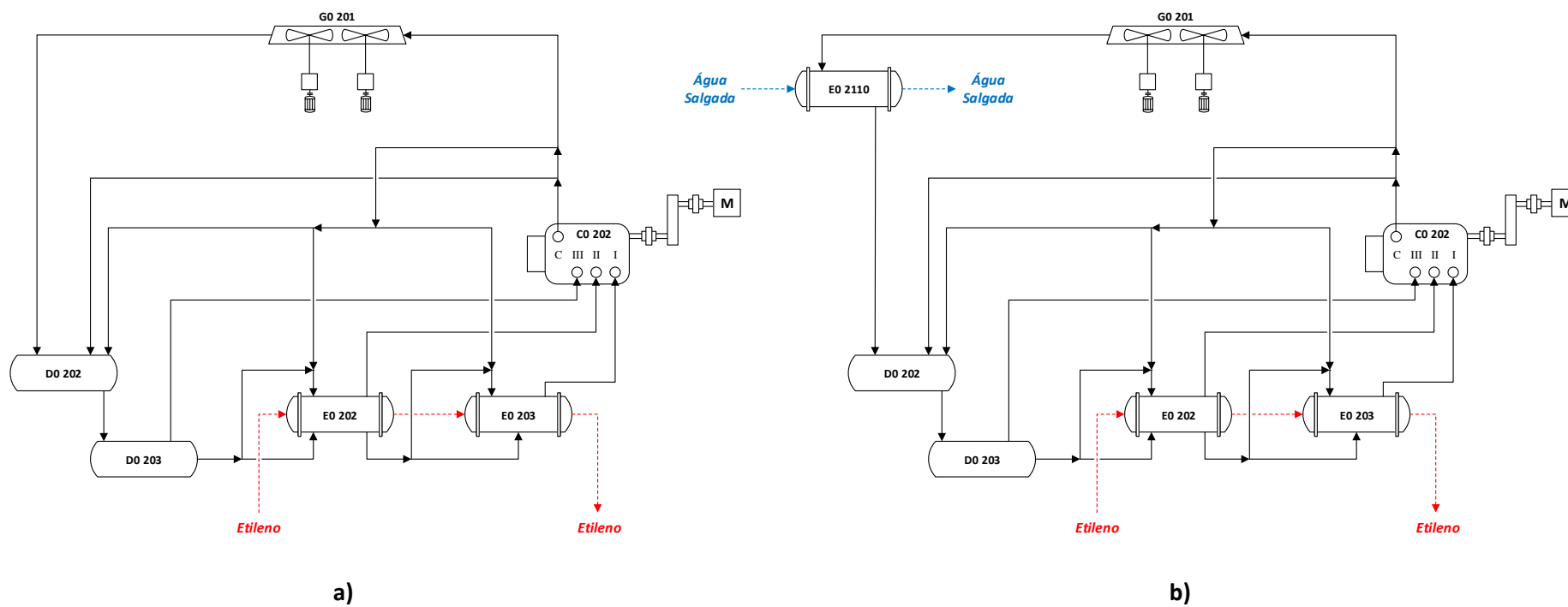


Figura 5.12 – Diagramas de processo das liquefacções de etileno: **a)** caso actual e **b)** nova solução.

Nos resultados obtidos foi definido que o caudal de chegada de etileno às liquefacções é a soma do caudal de *boil off* de *design*, ou seja, cerca de 8,26 t/h com o caudal assumido para cada caso. Assumiu-se também que o etileno chega a 35,17 °C e a uma pressão de 16,67 bar.

As eficiências politrópicas para os vários casos foram obtidas com base nas temperaturas de *design*.

Optimização e Avaliação Económica:

Conforme já foi descrito no subcapítulo dos casos estudo, procedeu-se a uma análise de optimização económica às zonas de armazenagem de etileno. Em primeiro lugar, comparou-se um caso base, com um caso estudo. O caso base é referente a ter-se o terminal portuário a receber 19 t/h e o *steam cracker*, a liquefazer o mínimo possível (500 kg/h), durante um dia. O caso estudo envolve as mesmas pressuposições que o caso base, durante as horas vazias e horas super vazias, sendo que durante as horas de ponta e horas cheias, ter-se-ia o terminal a receber 14 t/h e o *steam cracker*, a liquefazer 5,5 t/h. Posteriormente foram obtidos os seguintes resultados.

Tabela 5.11 – Avaliação da poupança monetária, comparando o caso base e o caso estudo.

Caso	Custo Anual Terminal Portuário (mil €)		Custos Anual Cracker (mil €)		Custo Anual (mil €)
	Inverno	Verão	Inverno	Verão	
B	1484,32	1976,37	16893,52	22887,99	43242,19
E	1029,89	1376,31	16957,91	22974,55	42338,66

Como podemos verificar, a utilização operacional do caso estudo é a aplicação mais favorável economicamente, pois permite uma poupança de cerca de 900000 € ao ano. Nas figuras seguintes estão representadas as poupanças relativas, aos casos já enunciados, para os períodos de verão e de inverno, tendo-se obtido ganhos de cerca de 510000 e 390000 €, respectivamente.

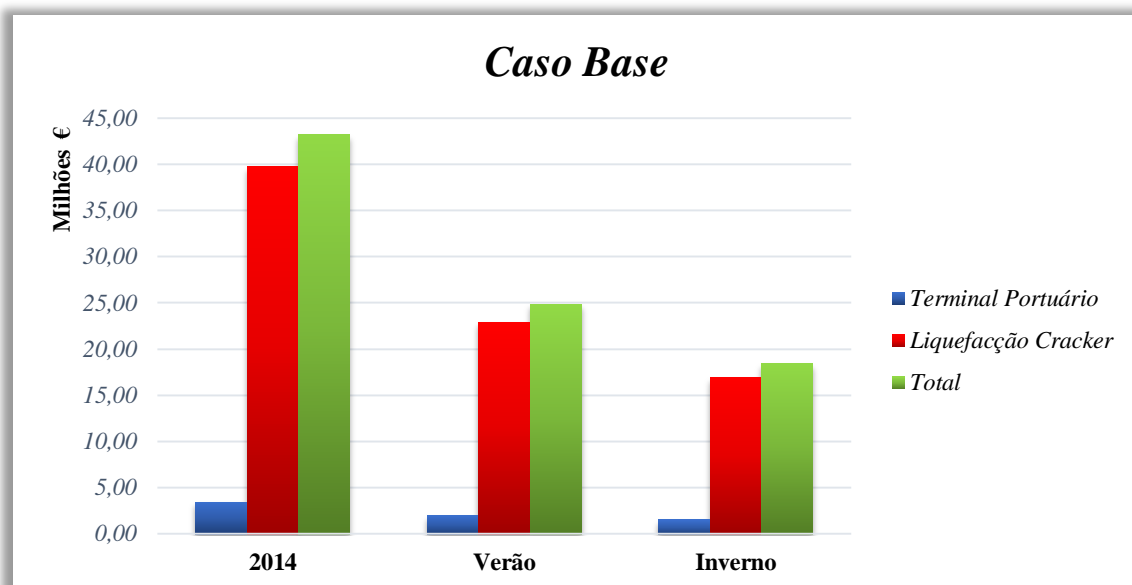


Figura 5.13 – Avaliação da poupança monetária, para o caso base.

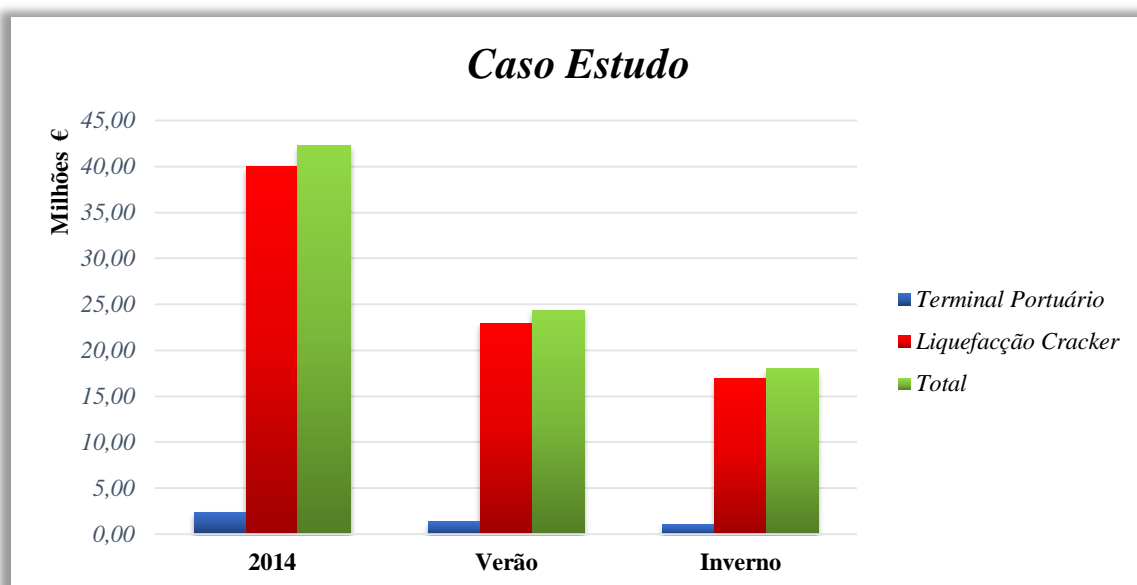


Figura 5.14 – Avaliação da poupança monetária, para o caso estudo.

Em seguida procedeu-se à análise de sensibilidade do caudal, pelos casos já descritos anteriormente e tendo-se obtido os seguintes resultados.

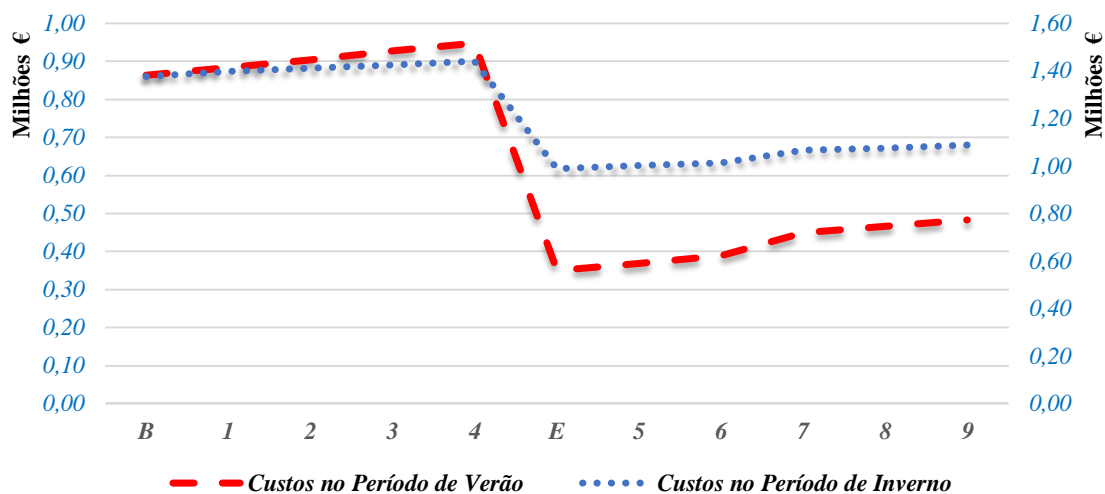


Figura 5.15 – Análise de sensibilidade para os períodos de verão e de inverno.

Nota: Dos custos obtidos, foram retirados 24 M€ aos custos de Verão e 17 M€, aos custos de Invernos, para um melhor ajuste dos eixos do gráfico.

Verifica-se nesta análise que o caso estudo é o mais favorável, tendo sido feita uma análise extra devido aos casos 3 e 4, terem um caudal próximo do máximo de operação no terminal portuário.

A análise extra consistiu no estudo desses mesmos casos, com dois compressores de *boil off* em funcionamento e apenas uma liquefacção, ao contrário do normal modo de operação, que se utilizou para a análise de sensibilidade inicial (duas liquefacções e dois compressores de *boil off* de etileno). Isto se deve ao facto, de que nestes dois casos, na análise de sensibilidade inicial, a segunda liquefacção apenas estaria em funcionamento por causa do caudal excessivo de *boil off* de etileno.

A análise de sensibilidade extra, encontra-se representada nas figuras 5.17 e 5.18.

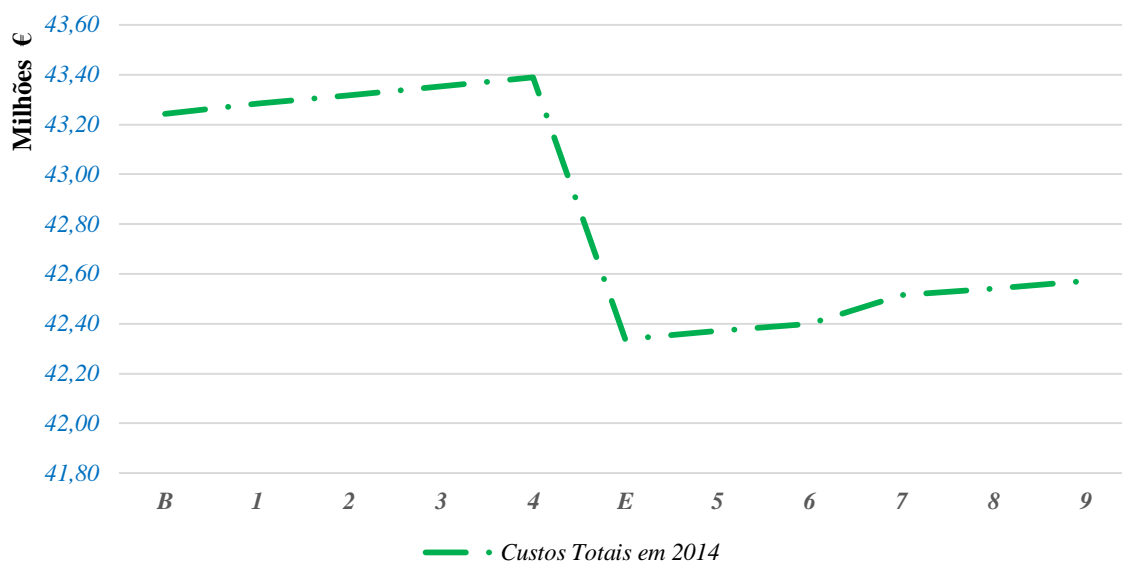


Figura 5.16 – Análise de sensibilidade para o ano de 2014.

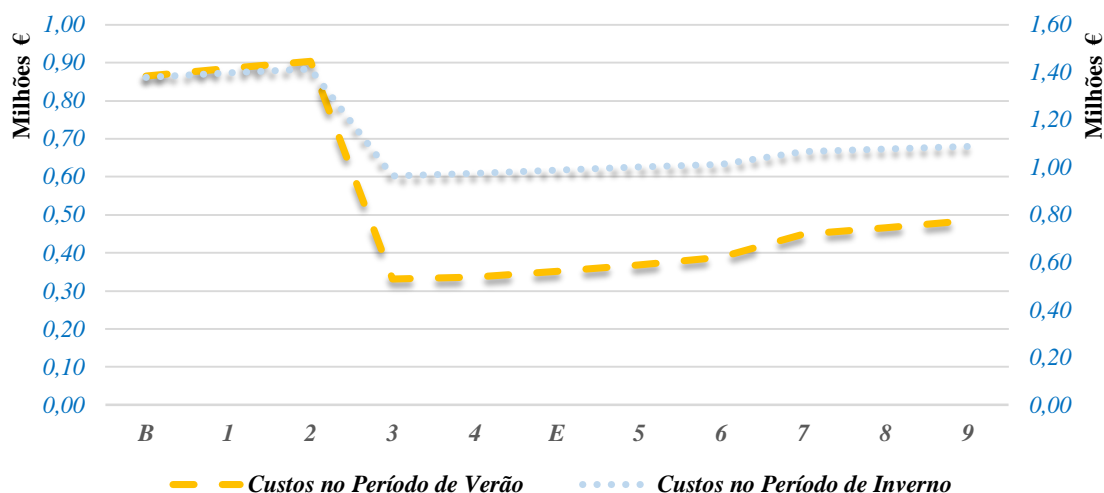


Figura 5.17 – Análise de sensibilidade extra para os períodos de verão e de inverno.

Nota: Dos custos obtidos, e tal como foi feito na análise de sensibilidade anterior, foram retirados 24 M€ aos custos de Verão e 17 M€, aos custos de Invernos, para um melhor ajuste dos eixos do gráfico.

O cálculo, mencionado no capítulo anterior, do consumo de vapor específico foi utilizado com os dados referentes aos custos dos vapores HP II e LP I, da tabela 5.12, retirando-se os custos nos compressores de etileno e de propileno no *steam cracker*. Para os custos no terminal, foram considerados os custos dos vários períodos referidos, nessa mesma tabela.

Tabela 5.12 – Dados para os custos da análise de sensibilidade e análise de sensibilidade extra.

Dados	Vapor HP II	Vapor LP I	Ponta	Cheias	Vazias	Super Vazias
Custos	62,0 €/t	40,0 €/t	0,0800 €/kW-h	0,0729 €/kW-h	0,0591 €/kW-h	0,0542 €/kW-h

A representação das passagens dos vapores, HP II e LP I, para vácuo a 90 % de título no diagrama de *Mollier* do vapor, que representam o trabalho das turbinas dos compressores estudados no *steam cracker*, estão representadas na figura 5.19. Desta figura, retiram-se as entalpias dos vários estados do vapor, para se poder calcular o consumo de vapor, que já tinha sido referido anteriormente.

O consumo total no terminal foi obtido com base nos quatro consumos mencionados anteriormente e consoante os vários períodos de cobrança de energia eléctrica.

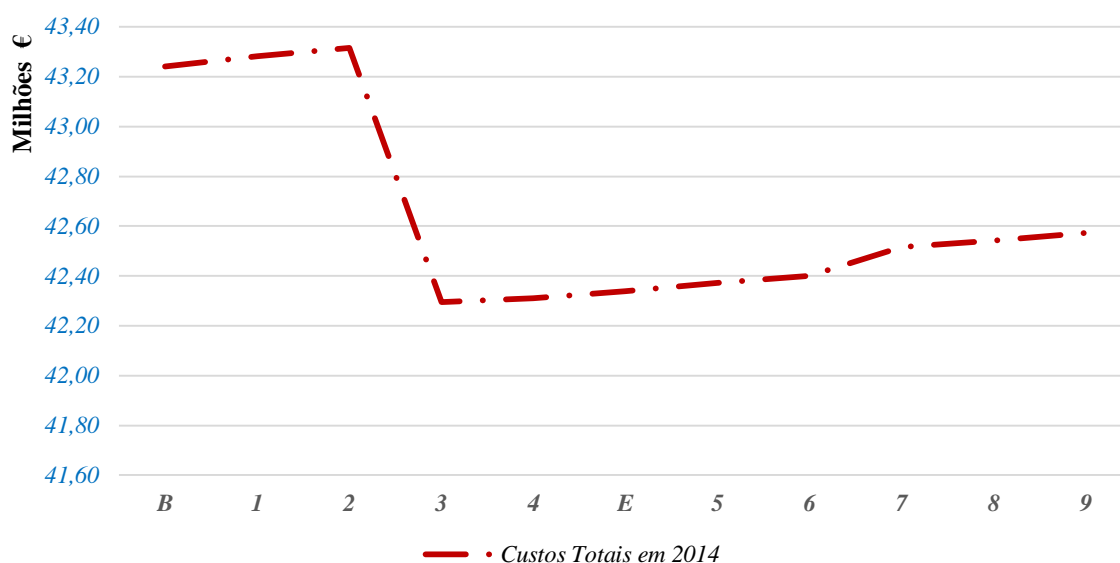


Figura 5.18 – Análise de sensibilidade extra para o ano de 2014.

Através desta última análise conclui-se que, ao ser feita a alteração de duas, para uma liquefacção e mantendo os dois compressores de *boil off* de etileno em funcionamento, quando se tem a liquefacção a operar próxima do seu caudal máximo (16 t/h) permite uma maior redução de custos energéticos.

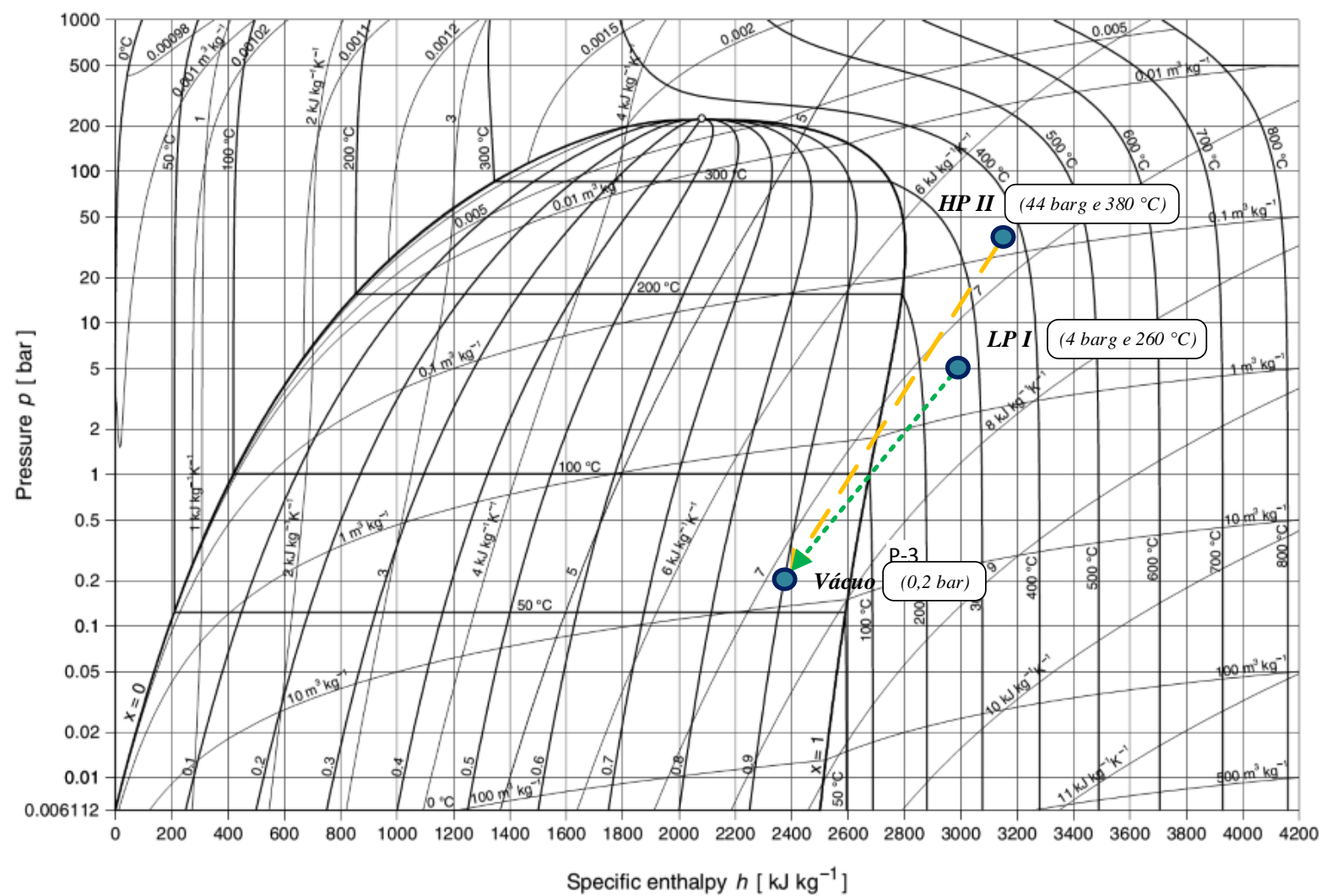


Figura 5.19 – Representação no diagrama de Mollier dos vários vapores usados nas turbinas dos compressores de etileno e de propileno, no steam cracker (Diagrama: [111]).

Foi estudado também, a partir de que caudal de liquefacção na fábrica de etileno seria mais vantajoso, a armazenagem no *steam cracker* ou a armazenagem no terminal portuário. Este estudo foi feito para os vários períodos semanais, ou seja, de Segunda a Sexta-feira, aos Sábados e aos Domingos, para os períodos de inverno e de verão, e foi feito com base no consumo específico de etileno. Foram calculados os custos, com base na análise de sensibilidade extra, devido a esta apresentar, menos casos com a utilização de duas liquefacções.

Tal como nas análises de sensibilidade inicial e extra, o caudal de envio para o terminal, durante as horas de menor consumo energético, tem que ter em conta, não só a quantidade de etileno armazenada na esfera do *steam cracker*, mas também a quantidade produzida no mesmo, durante esses mesmos períodos. Isto porque, o *steam cracker* é uma unidade de operação contínua.

Foram feitos dez casos estudo, de 1 a 10 t/h de caudal a armazenar, sendo possível armazenar este caudal no terminal ou nas esferas do *steam cracker*. A partir de 5 t/h de liquefacção no *steam cracker* verificou-se que se teria um caudal para o terminal demasiado elevado para se ter apenas uma liquefacção a trabalhar, tendo-se optado por reduzir as horas de trabalho da liquefacção na fábrica de etileno, para se obter caudais compatíveis com uma liquefacção. Isto porque se estivessem as duas liquefacções a operar, o custo por tonelada de etileno seria elevado e não compensaria.

Obtiveram-se os seguintes resultados, que se encontram esquematizados na figura 5.20.

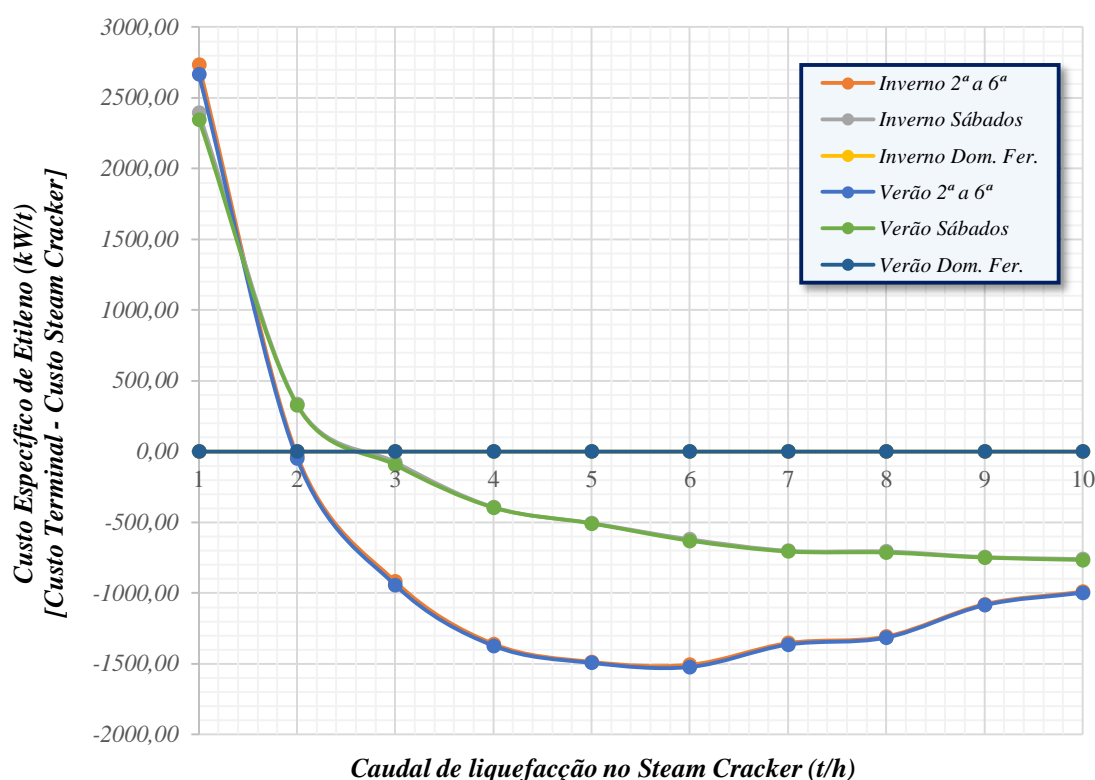


Figura 5.20 – Representação da melhor estratégia de armazenamento nos vários períodos semanais.

Conclui-se que de 2ª a 6ª é melhor o armazenamento de etileno, liquefazendo no *steam cracker*, até 2 t/h, ao Sábado, até 3 t/h e ao Domingo, liquefaz-se sempre no terminal.

[Esta Página foi Propositadamente deixada em Branco]

Capítulo 6

Conclusões

Neste capítulo são apresentadas as conclusões obtidas dos vários casos estudo, como a análise da performance dos vários sistemas de refrigeração presentes no terminal portuário, ou das análises energéticas referentes aos dois projectos estudados, nomeadamente os ganhos energéticos possíveis de se obter com a instalação de variadores de frequência, ou com a instalação de permutadores de caixa e tubos de titânio, após o aero-arrefecedor, nas liquefacções de etileno.

Também serão referidas de forma resumida, as conclusões tiradas da análise de sensibilidade.

Para além disso, são propostas algumas sugestões e perspectivas para o futuro.

6.1 Conclusões

A indústria petroquímica (i.e. produtos químicos derivados do petróleo) é um subsector da indústria química, que tem como matéria-prima produtos petrolíferos e como *output*, produtos petroquímicos. Assim, as matérias-primas da indústria petroquímica são fornecidas pela indústria petrolífera, sendo estas, nomeadamente etano, propano, butano, naftas químicas e reformados, e também gás natural e seus condensados (gás natural liquefeito).

A indústria petroquímica em Portugal está estabelecida actualmente, em dois pólos principais, um localizado em Sines e outro em Matosinhos/Estarreja. Relativamente ao pólo de Sines, das várias indústrias petroquímicas que o compõem, o complexo petroquímico de olefinas, hoje propriedade da Repsol Polímeros S.A., tem uma posição de destaque.

Este complexo é constituído por seis unidades industriais sendo a principal, constituída por um *steam cracker* alimentado principalmente a nafta e LPG. Existe também a possibilidade de algum etileno e propileno, poder também ser obtido pelo craqueamento a vapor de etano, butano e propano. Quanto às restantes unidades que constituem o complexo, temos a fábrica de butadieno, a fábrica de MTBE/ETBE (aditivo de gasolina), as fábricas de polietileno de alta e de baixa densidade e finalmente, a central termoeléctrica responsável pela produção de vapor e energia eléctrica.

Os principais produtos comercializados a partir destas unidades, localizadas no complexo de Sines, são portanto: etileno, polietileno de alta e baixa densidade, propileno, aditivos de gasolina (MTBE/ETBE), gasolina de pirólise, fuelóleo de pirólise e 1,3-butadieno. No terminal portuário da Repsol são armazenados todos estes produtos, com excepção, do polietileno de alta e baixa densidade, e da gasolina e do fuelóleo de pirólise.

Em termos de consumo energético, e de acordo com os últimos dados disponíveis, o setor secundário, isto é a indústria, representou, em 2011, 31 % do total da energia consumida no país, representando assim o segundo setor de atividade com maior consumo energético. Dentro do sector da indústria, a indústria química e de plásticos, representou um consumo de 15 % nesse mesmo sector.

O ano de 2009 foi um ano extremamente desvantajoso para a conjuntura económica mundial, devido à crise financeira que afectou várias zonas do globo. As grandes indústrias, como a indústria da produção, têm vindo a recuperar lentamente através dos esforços na redução de custos, no consumo de energia, de forma a poderem aumentar as suas receitas anuais. Existem cinco grandes iniciativas para melhorar a eficiência energética na indústria, sendo elas: o melhoramento de processos já existentes, a comercialização de novos produtos, o aproveitamento de eventuais desperdícios processuais, o investimento em matérias-primas renováveis e a criação de produtos que permitam economia de energia, sendo que a inovação em todas estas áreas, é uma necessidade absoluta para a sustentabilidade a longo prazo.

O presente trabalho foi elaborado no âmbito da análise energética do complexo petroquímico da Repsol, em Sines.

O principal objectivo do trabalho foi a optimização energética dos períodos diários de envio de etileno, dentro do complexo. Para além disso, foi feita uma avaliação energética do terminal portuário da Repsol e também, o estudo de dois projectos a implementar nesse mesmo terminal. Um dos projectos consistiu na implementação de variadores de velocidade no subsistema das liquefacções de etileno e o outro, na instalação de um permutados tubular, nesse mesmo subsistema, para se obterem melhores rendimentos no período de verão.

Para se efectuar a avaliação energética do terminal, primeiro teve-se que representar os vários processos, envolvido na armazenagem de produtos, em diagramas de *Mollier*, para uma melhor compreensão dos mesmos. Em seguida elaborou-se a simulação em *Aspen HYSYS*, desses mesmos processos, para os casos de *design* e do processo real.

Após a validação da simulação do terminal portuário, pôde-se esquematizar a já referida avaliação em termos energéticos, nomeadamente através do cálculo dos coeficientes de *performance* dos vários sistemas de refrigeração no terminal, sendo este cálculo, completado com a obtenção da eficiência politrópica dos vários andares, dos equipamentos de compressão. Verificou-se que dos sistemas avaliados, com excepção do ciclo de refrigeração de 1,3-butadieno, com propileno, apresentam *COP's* inferiores aos de *design*. Relativamente aos compressores, podemos dizer que a maior parte destes, encontram-se a funcionar abaixo das suas capacidades, isto porque, apresentam eficiências politrópicas abaixo do *design*.

Uma forma de se corrigir os coeficientes de *performance* dos vários subsistemas do terminal portuário, é tentando aproximar as temperaturas de operação dos compressores, às de *design*, para que se possam aumentar as eficiências dos ciclos de refrigeração. Outra maneira é pelo aumento do caudal circulante.

Comparando o *COP* do ciclo de refrigeração de 1,3-butadieno do terminal, com o *COP* de refrigeração de butadieno encontrado na literatura, podemos referir que estão próximos, sendo que, o da literatura, é referente a um ciclo maior que o do terminal da Repsol, pois apresenta caudais mais elevados. Daqui podemos tirar a conclusão já referida, que o aumentar dos caudais, proporciona *COP* maiores.

Também se concluí que ambos os projectos a implementar no terminal portuários seriam benéficos energeticamente, visto os variadores de frequência, permitirem uma redução de custos de 62 kW-h por tonelada de etileno recebida. Já a implementação dos permutadores de caixa e tubos, nas liquefacções, permite uma poupança média de 1,88 kW-h por tonelada de etileno recebida, numa liquefacção, caso tenhamos o permutador em série com o aero-arrefecedor e de 2,95 kW-h por tonelada de etileno, caso tenhamos apenas o permutador em funcionamento.

Depois foram também analisadas as perdas energéticas, nos vários compressores, e pode-se referir que os C0 601 + R, são os compressores que apresentam maiores perdas por tonelada de recepção de produto.

Durante a validação da simulação foi desenvolvida programação em excel, com base nos conceitos teóricos referidos durante o trabalho. Estes conceitos incluem a transferência de calor dos fluidos refrigerantes para o ar atmosférico, nos aero-arrefecedores, os coeficientes isentrópicos e politrópicos, nos andares dos compressores, e os calores específicos a volume e pressão constante, bem como a entalpia de condensação. Os fluidos refrigerantes considerados, incluem o etileno, no sistema de armazenagem de etileno e o propileno, no sistema de armazenagem de propileno, nas liquefacções e no ciclo de refrigeração de 1,3-butadieno. Este excel permite o cálculo dos coeficientes de *performance* e também, das eficiências politrópicas por andar de compressor. Posteriormente, este mesmo excel foi adaptado com o programa PI (*Plant Information System*), passando a receber directamente os dados reais de processo. Assim, construiu-se uma ferramenta útil para os técnicos de processo, no terminal portuário, que permite a avaliação em tempo real, da eficiência dos vários sistemas de refrigeração e que pode ser usada para a optimização dos mesmos, ajustando as eficiências reais às de *design*.

Relativamente à optimização energética dos períodos diários de envio de etileno no complexo, fizeram-se dois estudos. Primeiro fez-se a comparação, em termos do custo anuais de armazenagem de etileno, entre a armazenagem na fábrica ou no terminal portuário, para o máximo de produção do *steam cracker*. Depois foi feita uma análise de sensibilidade aos vários casos estudo propostos.

O primeiro estudo consistiu na comparação entre um caso base e um caso estudo. No caso base tem-se apenas a armazenagem no terminal portuário e no caso estudo tem-se, primeiro a liquefacção do *steam cracker* em funcionamento, durante os períodos correspondentes às horas de ponta e horas cheias (períodos com maior custos monetário de energia eléctrica) e depois, durante as horas vazias e horas super vazias, ocorre o envio para o terminal portuário.

No caso estudo, o caudal de envio para o terminal, durante as horas de menor consumo energético, tem que ter em conta, não só a quantidade de etileno armazenada na esfera, mas também a quantidade produzida no *steam cracker*, durante esses mesmos períodos. Isto porque, a fábrica de etileno é uma unidade de laboração continua.

No caso base temos o terminal a operar com um caudal de 19 t/h e um consumo mínimo no *steam cracker*, de 500 kg/h, em que este último, serve apenas para a manutenção da linha de armazenagem, para a esfera de tancagem de etileno, a temperaturas baixas.

No caso estudo temos o terminal e o *steam cracker* a operarem, segundo as mesmas premissas que o caso base, durante as horas de ponta e horas cheias, e durante as horas vazias e horas super vazias, o terminal a operar com um caudal de 14 t/h e a fábrica de etileno, com um consumo de 5,5 t/h. Estes dados são referentes à operação máxima do *steam cracker*, ou seja, este a produzir 51,5 t/h de etileno, sendo que destas, 32 t/h são alimentadas às unidades de produção de polímero de alta e de baixa densidade. O restante, que corresponde a 19,5 t/h, tem de ser armazenado.

Através da comparação entre os dois casos, conclui-se que a alteração do caso base para o caso estudo permite a poupança de cerca de novecentos mil euros em custos energéticos anuais.

Em seguida fez-se uma análise de sensibilidade ao caso estudo. Isto é, o caudal de armazenagem na fábrica de etileno, durante as horas de maior consumo energético, foi sendo aumentado desde o valor mínimo, até ao seu valor máximo de 10 t/h, sendo corrigido o respectivo caudal a enviar para a armazenagem no terminal portuário, durante as horas de menor custo energético.

A partir desta análise, pôde-se concluir que o caso estudo é o caso mais favorável em termos de custos anuais. Esta análise foi produzida com base no modo normal de operação no terminal.

Fez-se uma análise de sensibilidade extra, pois nos casos 3 e 4 verificou-se que se poderia operar o terminal portuário de outra forma. Na análise inicial, o caso 3, correspondente a um caudal de 15 t/h no terminal portuário e a fábrica de etileno, com um consumo de 4,5 t/h, estando o terminal a operar com duas liquefacções, dois compressores de *boil off* de etileno e com o E0 308 em funcionamento (consumo adicional do ciclo de propileno) e o caso 4, correspondente a um caudal de 16 t/h no terminal portuário e a fábrica de etileno, com um consumo de 3,5 t/h, com o terminal a funcionar com os mesmos equipamentos que no caso 3.

O que se testou foi a passagem, apenas nestes dois casos (3 e 4), de duas liquefacções e dois compressores de *boil off* de etileno, para apenas uma liquefacção e dois compressores de *boil off* de etileno. Isto porque, na análise inicial, a segunda liquefacção estaria em funcionamento, apenas por causa do caudal de *boil off* excessivo e não do caudal de chegada.

Nesta análise extra, os casos 3 e 4, já não terão o E0 308 em funcionamento.

Para esta análise extra, pôde-se concluir que os casos 3, 4 e de estudo são o caso mais favorável em termos de custos anuais.

Foi feita também a análise do custo específico do armazenamento de etileno, onde se fez um processo semelhante aos da análise de sensibilidade inicial e extra, mas variando para os casos estudo, as horas de operação do *steam cracker*, para que se tivesse apenas uma liquefacção em funcionamento, tendo-se chegado à conclusão que a liquefacção na fábrica de etileno é vantajosa até 2 t/h de etileno de segunda a sexta-feira, até 3 t/h de etileno aos sábados e aos domingos, liquefazer apenas no terminal portuário.

6.2 Perspectivas Futuras

Após a descrição das conclusões do presente trabalho, serão apresentadas algumas sugestões para trabalhos futuros.

Após uma pesquisa na literatura, foram encontrados dois exemplos de possíveis implementações no terminal portuário, sendo estas, a implementação de *boosters* nas bombas centrífugas de envio de água salgada, para alguns equipamentos do terminal portuário e a instalação de inversores de frequência nos motores eléctricos dos aero-arrefecedores.

No primeiro caso, a utilização de um *booster*, que é apenas uma bomba auxiliar de aumento de pressão, pode ser benéfica no caso das bombas de água salgada, pois são bombas que provocam elevados custos energéticos. O *booster* poderia ser usado para garantir um escoamento a alta pressão para um determinado utilizador, o que permitiria ao resto do sistema funcionar a uma pressão mais baixa, operando-se com menores potências associadas.

Em futuros estudos poderiam ser utilizadas, uma destas sugestões, para uma maior redução de custos no terminal portuário.

Por último, poder-se-ia também efectuar a passagem da simulação do terminal em *Aspen HYSYS*, do modo estacionário, para o modo dinâmico, de forma a ser estudado o impacto, por exemplo da utilização de um motor a gasolina, com um *chiller* de absorção acoplado, quando este utilizar propileno proveniente do ciclo de liquefacção de etileno, ou mesmo do ciclo de recepção de propileno. Ou então, fazer-se o estudo de optimização, através do *software* PIMS, do sistema de utilidades do terminal portuário.

[Esta Página foi Propositadamente deixada em Branco]

Bibliografia

Referências

Capítulo 1

- [1] Pridasawas, W.; *Solar-driven Refrigeration Systems with Focus on the Ejector Cycle*; Tese (Doutoramento) - KTH Industrial Engineering and Management, Outubro; 2006.
- [2] Manske, K. A.; *Performance Optimization of Industrial Refrigeration Systems*; Tese (Mestrado) - Universidade de Wisconsin-Madison; 1999.
- [3] Abedi, A. A.; *Economic Analysis of a New Gas to Ethylene Technology*; Tese (Mestrado) - Universidade do Texas A & M, Maio; 2007.
- [4] Yan, B. E. M.; *Simulation and Optimization of an Ethylene Plant*; Tese (Mestrado) - Universidade de Tecnologia do Texas, Maio; 2000.
- [5] Plotkin, J. S., Reuben. B. G. e Wittcoff; H. A.; *Industrial Organic Chemicals*; John Wiley & Sons; 2012.
- [6] Eisele, P. e Killpack, R.; *Propene*; Ullman's Encyclopedia of Process Systems Engineering; 2011.
- [7] Klein, S. A., Manske, K. A., e Reindl, D. T.; *Evaporative Condenser Control in Industrial Refrigeration Systems*; International Journal of Refrigeration - Volume 24, Número 7; 2001.
- [8] Asmar, B. N.; *Control of a Two-stage Refrigeration System*; Tese (Mestrado) - Universidade de Nottingham, Abril; 1999.
- [9] McCarthy, A. J. e Hopkins, M. E.; *Simplify Refrigeration Estimating*; Hydrocarbon Processing, Julho; 1971.
- [10] Mehra, Y. R.; *Refrigeration Systems for Low-temperature Processes*; Chemical Engineering - Volume 12, Julho; 1982.
- [11] Goldfarb, S. e Oldham, J.; *Refrigeration Loop Dynamic Analysis Using PROTISS*; Computers and Chemical Engineering - Volume 16; 1996.
- [12] Hau, O. B.; *Thermodynamic Analysis of Absorption Refrigeration Systems (ARS)*; Tese (Bacharelato) - Universidade Malaysia Pahang, Maio; 2010.
- [13] Sun, D.; *Solar Powered Combined Ejector-vapor Compression Cycle for Air-conditioning and Refrigeration*; Energy Conversion and Management - Volume 38, Março; 1997.
- [14] El Fadar, A., Mimet, A., Azzabakh, A., Pérez-García, M. e Castaing, J.; *Study of a New Solar adsorption Refrigerator Powered by a Parabolic Trough Collector*; Applied Thermal Engineering - Volume 29, Abril; 2009.
- [15] Khaliq, A., Agrawal, B. K. e Kumar, R.; *First and Second Law Investigation of Waste Heat Based Combined Power and Ejector-absorption Refrigeration Cycle*; International Journal of Refrigeration - Volume 35, Janeiro; 2012.
- [16] Han, W., Sun, L., Zheng, D., Jin, H., Ma, S. e Jing, X.; *New Hybrid Absorption-compression Refrigeration System Based on Cascade Use of Mid-temperature Waste Heat*; Applied Energy - Volume 106, Junho; 2013.

- [17] Yokozeki, A.; *Theoretical Performances of Various Refrigerant-absorbent Pairs in a Vapor-absorption Refrigeration Cycle by the Use of Equations of State*; Applied Energy - Volume 80, Abril; 2005.
- [18] Dalkilic, A. S. e Wongwises, S.; *A Performance Comparison of Vapor-compression Refrigeration Systems Using Various Alternative Refrigerants*; International Communications in Heat and Mass Transfer - Volume 37, Novembro; 2010.
- [19] Jain, V., Kachhwaha, S. S. e Sachdeva, G.; *Thermodynamic Performance Analysis of a Vapor Compression-absorption Cascade Refrigeration*; Energy Conversion and Management - Volume 75, Novembro; 2013.
- [20] Pratihari, A. K., Kaushik, S. C. e Agarwal, R. S.; *Simulation of an Ammonia-water Compression-absorption Refrigeration System for Water Chilling Application*; International Journal of Refrigeration - Volume 33, Novembro; 2010.
- [21] Kilicarslan, A.; *An Experimental Investigation of a Different Type Vapor Compression Cascade Refrigeration System*; Applied Thermal Engineering - Volume 24, Dezembro; 2004.
- [22] Colonna, P. e Gabrielli, S.; *Industrial Trigeneration Using Ammonia-Water Absorption Refrigeration Systems (AAR)*; Applied Thermal Engineering - Volume 23, Março; 2003.
- [23] http://www.johnsoncontrols.com/content/dam/WWW/jci/be/industrial_refrigeration/downloads/180.070-SG3_GlobalExcel.pdf
- Data de consulta: 20 de Julho de 2014
- [24] Prasad, T. H., Reddy, K. P. e Reddy, R. R.; *Exergy Analysis of Vapor Compression Refrigeration System*; International Journal of Applied Engineering Research - Volume 4, Número 12; 2009.
- [25] Ahamed, J. U., Saidur, R., Masjuki, H. H. e Sattar, M. A.; *An Analysis of Energy, Exergy and Sustainable Development of a Vapor Compression Refrigeration System Using Hydrocarbons*; International Journal of Green Energy - Volume 9, Número 7; 2012.
- [26] Akintunde, M. A., Adegoke, C. A. e Fapetu O. P.; *Experimental Investigation of the Performance of a Design Model for vapor Compression refrigeration Systems*; West Indian Journal of Engineering - Volume 28, Número 2; 2006.
- [27] Gresh, M. T.; *Avoid Refrigeration Compressor Damage: Online Monitoring Helps Prevent Liquid Injection and Operating in Choke*; Hydrocarbon Processing, Outubro; 2006.
- [28] Renard, D.; *Rerating Rotating Equipment Optimizes Olefins Plant Performance*; Hydrocarbon Processing, Maio; 2013.
- [29] Alhamid, M. I., Nasruddin, Darwin, R. B. S. e Lubis, A.; *Characteristics and COP Cascade Refrigeration System Using Hydrocarbon Refrigerant (Propane, Ethane and CO₂) at Low Temperature Circuit (LTC)*; International Journal of Technology - Volume 2; 2013.
- [30] Yoon, J., Lee, H., Oh, H., Lee, S. e Choi, K.; *Characteristics of Cascade and C3MR Cycle on Natural Gas Liquefaction Process*; World Academic of Science, Engineering and Technology - Volume 3; 2009.
- [31] <http://www.aiche.org/sites/default/files/cep/20130644.pdf>

Data de consulta: 9 de Setembro de 2014

[32] Wang, Y., Lin, F., Nie, C. e Engeda, A.; *Design and Performance Evaluation of a Very Low Flow Coefficient Centrifugal Compressor*; International Journal of Rotating Machinery; 2013.

[33] http://www.ctssnet.net/pdf/TB_KeyPerformanceEvaluation.pdf

Data de consulta: 9 de Setembro de 2014

[34] Corbett, R. A.; *Conversions to Non-CFC Refrigerants Simple, Inexpensive*; Oil and Gas Journal, Maio; 1995.

[35] http://core.theenergyexchange.co.uk/agile_assets/1407/16.20_Florian_Penner.pdf

Data de consulta: 12 de Maio de 2014

[36] <http://www.platts.com/IM.Platts.Content/InsightAnalysis/IndustrySolutionPapers/aromatics-shale-revolution.pdf>

Data de consulta: 11 de Setembro de 2014

[37] <http://www.aogr.com/web-features/exclusive-story/shale-gas-ngls-fuel-large-scale-petrochemical-investments>

Data de consulta: 11 de Setembro de 2014

[38] McGuire, G. e White, B.; *Liquefied Gas Handling Principles on Ships and in Terminals*; Witherby & Company; 2000.

[39] Mannan, S.; *Lees' Loss Prevention in the Process Industries: Hazard Identification, Assessment and Control*; Butterworth-Heinemann; 2005.

[40] <http://www.liquefiedgascarrier.com/type-of-gas-carrier.html>

Data de consulta: 12 de Setembro de 2014

[41] <http://www.liquefiedgascarrier.com/moss-rosenberg-containment-system.html>

Data de consulta: 12 de Setembro de 2014

[42] <http://www.motorship.com/news101/industry-news/lng-package-order-for-wartsila>

Data de consulta: 12 de Setembro de 2014

[43] <http://gazprom-sh.nl/lng/technology/shipping/>

Data de consulta: 12 de Setembro de 2014

[44] <http://www.liquefiedgascarrier.com/ethylene-carriers.html>

Data de consulta: 12 de Setembro de 2014

[45] <http://maritimevsat.wordpress.com/>

Data de consulta: 13 de Setembro de 2014

[46] [http://www.investinlanders.be/EN/news/2013/12/03/Ineos-\(UK\)-opens-ethylene-terminal-in-Antwerp-\(Flanders\)](http://www.investinlanders.be/EN/news/2013/12/03/Ineos-(UK)-opens-ethylene-terminal-in-Antwerp-(Flanders))

Data de consulta: 13 de Setembro de 2014

[47] <http://www.tge-gas.com/sites/cms/tge/WebFiles/1314%20-%20Huludao%20Jinfeng,%20China.pdf>

Data de consulta: 13 de Setembro de 2014

[48] <http://www.tge-gas.com/sites/cms/tge/WebFiles/1740%20-%20Formosa%20Ningbo,%20Taiwan.pdf>

Data de consulta: 13 de Setembro de 2014

[49] http://www.exxonmobil.com/NA-English/Files/2013_ACT_FACT_SHEET.pdf

Data de consulta: 13 de Setembro de 2014

[50] http://almasahcapital.com/uploads/report/pdf/report_90.pdf

Data de consulta: 13 de Setembro de 2014

Capítulo 3

[51] Green, D. W. e Perry, R. H.; *Perry's Chemical Engineers' Handbook*; McGraw-Hill; 2008.

[52] Dinçer, I. e Kanğolu, M.; *Refrigeration Systems and Applications*; John Wiley & Sons; 2003.

[53] Neuberger, A.; *The Technical Arts and Sciences of the Ancients*; The MacMillan Company; 1930.

[54] Goosman, J. C.; *History of Refrigeration: Ice and Refrigeration - Volume 67*; Nickerson & Collins Company; 1924.

[55] Kharagpur, E. E. e et al; *Refrigeration & Air Conditioning*; 2008.

http://nptel.iitk.ac.in/courses/Webcourse-contents/IIT%20Kharagpur/Ref%20and%20Air%20Cond/New_index1.html

Data de consulta: 26 de Abril de 2014

[56] Critchell, J. T. e Raymond, J.; *A History of Frozen Meat Trade*; London Constable & Company Limited; 1912.

[57] Travers, M. W.; *Liquefaction of Gases - Volume 14*; London Archibald Constable & Company; 1946.

[58] *Report of the Commissioner of Patents*; U. S. Department of Interior, Patent Office, Washington, DC; 1952.

[59] Roelker, H. B.; *The Allen Dense Air Refrigerating Machine - Volume 2*; Transactions American Society Refrigeration Engineers; 1906.

[60] <http://en.wikipedia.org/wiki/Refrigeration>

Data de consulta: 27 de Abril de 2014

[61] Woolrich, W. R.; *Mechanical Refrigeration, It's American Birthright - Volume 53*; Refrigerating Engineering; 1947.

[62] Awberry, J. T.; *Carl Von Linde: A Pioneer of Deep Refrigeration - Volume 149*; Nature; 1942.

[63] Dincer, I.; *Heat Transfer in Food cooling Applications*; Taylor & Francis; 1997.

[64] Nussenzveig, H. M.; *Curso de Física Básica, Volume 2 - Flúidos, Oscilações e Ondas, Calor*; Edgard-Blucher Editora; 1986.

[65] Borgnakke, C. e Sonntag, R. E.; *Fundamentals of Thermodynamics*; John Wiley & Sons; 2013.

[66] Arora, R. C.; *Refrigeration and Air Conditioning*; PHI Learning Private Limited; 2010.

[67] Earle, R. L. e Earle, M. D.; *Unit Operations in Food Processing*; The New Zealand Institute of Food Science and Technology; 2004.

[68] Welch, T. C., Hundy, G. F. e. Trott, A. R.; *Refrigeration and Air Conditioning*; Butterworth-Heinemann; 2008.

[69] http://chemwiki.ucdavis.edu/Physical_Chemistry/Thermodynamics/Thermodynamic_Cycles/Carnot_Cycle

Data de consulta: 9 de Junho de 2014

[70] Lüdtke, K. H.; *Process Centrifugal Compressors: Basics, Function, Operation, Design, Application*; Springer Publisher; 2004.

[71] Forsthoffer, W. E.; *Forsthoffer's Rotating Equipment Handbooks: Compressors, Volume 3*; Elsevier Publisher; 2005.

[72] <http://www.thermopedia.com/content/1045/>

Data de consulta: 3 de Julho de 2014

[73] <http://www.thermopedia.com/content/1086/>

Data de consulta: 17 de Junho de 2014

[74] Boles, M. A. e Cengel, Y. A.; *Thermodynamics: An Engineering Approach*; McGraw-Hill; 2011.

[75] <http://www.sfu.ca/~mbahrami/ENSC%20461/Notes/Refrigeration%20Cycle.pdf>

Data de consulta: 17 de Junho de 2014

[76] <http://www.hvacairconditioningdesign.com/mathematics-compression-refrigeration-cycle/>

Data de consulta: 20 de Junho de 2014

[77] Wang, Y.; *Fundamental Elements of Applied Superconductivity in Electrical Engineering*; John Wiley & Sons; 2013.

[78] <http://tesint.com/thermoflo/help/multi-stage-refrigeration-system/>

Data de consulta: 24 de Junho de 2014

[79] <http://hvactutorial.wordpress.com/refrigeration-system/special-refrigeration-system/cascade-refrigeration-system/>

Data de consulta: 24 de Junho de 2014

Capítulo 4

[80] Westerberg, A. W., Subrahmanian E., Reich, Y. e Konda S.; *Designing the Process, Design Process*; Computers and Chemical Engineering - Volume 21; 1997.

[81] Westerberg, A. W.; *Pursuing Process Design Insights*; Sexta Palestra Annual de Roger Sargent; Imperial College, Londres; 1999.

[82] Sadr-kazemi, N., Sharratt, P. N., Wall, K. e Borland, J. N.; *Qualitative Models to Support Experimental Programs for Process Innovation*; Artigo 49a, Encontro de Primavera da AIChE, Atlanta, EUA; 2000.

[83] Sinnott, R. K.; *Coulson & Richardson's Chemical Engineering Series: Chemical Engineering Design, Volume 6*; Elsevier Publisher; 2005.

[84] Sieber, R., Eberhard, P. e Gallmann, P. U.; *Heat Treatment of Milk in Domestic Microwave Ovens*; International Dairy Journal - Volume 6, Capítulo 3; 1996.

[85] Herman, D. J., Sullivan, G. R. e Thomas, S.; *Integration of Process Design, Simulation and Control Systems*; Chemical Engineering Research Design - Volume 63; 1985.

[86] Bakker, R. J.; *Package FLUIDS 1 – Computer Programs for Analysis of Fluid Inclusion Data and for Modelling Bulk Fluid Properties*; Chemical Geology - Volume 194; 2003.

[87] Danesh, A.; *PVT and Phase Behaviour of Petroleum Reservoir Fluids*; Developments in Petroleum Science - Volume 47, Elsevier; 1998.

[88] Edwards, J. E.; *Process Modelling Selection of Thermodynamic Methods*; P&I Design Ltd - MNL03 1B, Novembro; 2008.

[89] AspenTech; *HYSYS® 3.2 - Simulation Basis*; 2003.

[90] Tani, S.; *A New Equation of State for Better Prediction of Thermodynamic Properties in the Supercritical Region*; ProQuest; 2008.

[91] Wei, Y. S. e Sadus, R. J.; *Equations of State for the Calculation of Fluid-Phase Equilibria*; AIChE Journal - Volume 46, Número 1, Janeiro; 2000.

[92] <http://cdn.intechopen.com/pdfs-wm/20175.pdf>

Data de consulta: 18 de Julho de 2014

[93] Pitzer, K. S., Lippman, D. Z., Curl, R. F., Huggins, C. M. e Peterson, D. E.; *The Volumetric and Thermodynamic Properties of Fluids - Compressibility Factor, Vapor Pressure and Entropy of Vaporization*; J. Am. Chem. Soc. - Volume 77, Número 1, Janeiro; 1955.

[94] Saber, N.; *Phase Behaviour Prediction for I11-Defined Hydrocarbon Mixtures*; Tese (Mestrado) - Universidade de Alberta, Alberta; 2011.

[95] Peng, D. Y. e Robinson, D. B.; *A New Two-constant Equation of State*; Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals - Volume 15, Número 1, Dezembro; 1976.

[96] Pedersen, K. S., Christensen, P. L. e Shaikh, J. A.; *Phase Behaviour of Petroleum Reservoir Fluids*; CRC Press; 2006.

[97] Baptista, J. M. M., Rossi, L. F. S. e Morales, R. E. M.; *Formação de Hidratos em Sistemas de Produção de Gás Natural*; 16º Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Setembro; 2006.

[98] Mak, P. C.; *Thermodynamic Properties from Cubic Equations of State*; Tese (Mestrado) - Universidade de Columbia Britânica, Fevereiro; 1988.

[99] http://www.johnsoncontrols.com/content/dam/WWW/jci/be/industrial_refrigeration/downloads/180.070-SG4_Drivelines.pdf

Data de consulta: 20 de Julho de 2014

[100] <http://www.fluorten.com/en/products/3452-2/>

Data de consulta: 1 de Agosto de 2014

[101] <http://www.metrixvibration.com/tenants/metrix/documents/RecipBrochure.pdf>

Data de consulta: 1 de Agosto de 2014

[102] Brown, J. S.; *Predicting Performance of Refrigerants using the Peng-Robinson Equation of State*; International Journal of Technology - Volume 30; 2007.

[103] Ramos, M.; *Optimização Energética de Sistemas Multi-componente da Zona Fria do Steam Cracker*; Tese (Mestrado) – Faculdade de Ciências e Tecnologias da Universidade Nova de Lisboa, Março; 2014.

[104] <http://www.erse.pt/pt/electricidade/tarifaseprecos/periodoshorarios/Paginas/CiclopacionalosconsumidoresMATATMT.aspx>

Data de consulta: 21 de Agosto de 2014

Capítulo 5

[105] GPSA; *Engineering Data Book*; Gas Processors Suppliers Association; 2004.

[106] Pope, J. E.; *Rules of Thumb for Mechanical Engineers: A Manual of Quick, Accurate Solutions to Everyday Mechanical Engineering Problems*; Gulf Professional Publishing; 1997.

[107] <http://www.oru.com/energyandsafety/electricdelivery/powerfactor/calculatingpowerfactor.html>

Data de consulta: 1 de Setembro de 2014

[108] http://nvlpubs.nist.gov/nistpubs/jres/39/jresv39n6p507_A1b.pdf

Data de consulta: 15 de Abril de 2014

[109] https://energia.edp.pt/pdf/pme/VariadoresEletronicosVelocidade_EDP_PME.pdf

Data de consulta: 29 de Julho de 2014

[110] http://www.iberdrola.pt/02sicb/gc/prod/pt_PT/aboutus/docs/

MANUAL_BOAS_PRACTICAS.pdf

Data de consulta: 1 de Setembro de 2014

[111] Wagner, W. e Kretzschmar, H.; *International Steam Tables - Properties of Water and Steam based on the Industrial Formulation IAPWS-IF97: Tables, Algorithms, Diagrams, and CD-ROM Electronic Steam Tables - All of the equations of IAPWS-IF97 including a complete set of supplementary backward equations for fast calculations of heat cycles, boilers, and steam turbines*; Springer Science & Business Media; 2007.

Anexos A

[112] <http://www.atmos.washington.edu/~dennis/501/CarnotCycleEfficiencyProof.pdf>

Data de consulta: 10 de Junho de 2014

[113] Gorla, R. S. R. e Khan, A. A.; *Turbomachinery: Design and Theory*; CRC Press; 2003.

[114] Atkins, A. G., Atkins, T. e Escudier, M.; *A Dictionary of Mechanical Engineering*; Oxford University Press; 2013.

[115] Tongchana, T., Ruangtrakoon, N. e Aphornratana, S.; *Development of a Steam Jet Refrigeration Cycle for the Actual Application Driven by Low Grade Thermal Energy*; Sirindhorn International Institute of Technology, Universidade de Thammasat; 2013.

[116] Lebre, P. M.; *Estudo da Importância de um Ejector de Geometria Variável para Aplicação em Ciclos de Refrigeração*; Tese (Mestrado) - Faculdade de Engenharia do Porto; 2011.

[117] Bell, L. E.; *Cooling, Heating, Generating Power and Recovering Waste Heat with Thermoelectric Systems*; Revista Science - Volume 321 - Setembro; 2008.

[118] Rowe, D. M.; *CRC Handbook of Thermoelectrics*; CRC Press; 1995.

[119] Lee, H. S.; *Thermal Design: Heat Sinks, Thermoelectrics, Heat Pipes, Compact Heat Exchangers and Solar Cells*; John Wiley & Sons; 2010.

[120] Ameen, A.; *Refrigeration and Air Conditioning*; PHI Learning; 2006.

Anexos B

[121] Carlson, E.; *Don't Gamble with Physical Properties for Simulations*; Chemical Engineering Progress, Outubro; 1996.

[Esta Página foi Propositadamente deixada em Branco]

Anexos

Anexo ADemonstração da Máxima Eficiência de Carnot:

Vamos assumir que temos uma fonte de calor a T_{Quente} e uma fonte de frio a T_{Frio} . É sabido que para o ciclo de *Carnot*, que está representado na figura A.1 com a letra *C*, temos:

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_{Quente}}{T_{Frio}} \quad (Eq. A. 1)$$

$$W = Q_1 - Q_2 \quad (Eq. A. 2)$$

$$\eta_{Carnot} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_{Quente} - T_{Frio}}{T_{Quente}} \quad (Eq. A. 3)$$

Esta eficiência é a eficiência máxima que se pode produzir. Em seguida, está a prova de que a obtenção de uma eficiência maior, não é possível.

Vamos supor que temos um ciclo hipotético C^* que produz mais trabalho, para a mesma quantidade introduzida de calor, que em *C*. O número x é um número positivo, maior que um, para que tenhamos um aumento na eficiência de C^* , comparando com a eficiência de *Carnot*, através de um factor de $1 + x$.

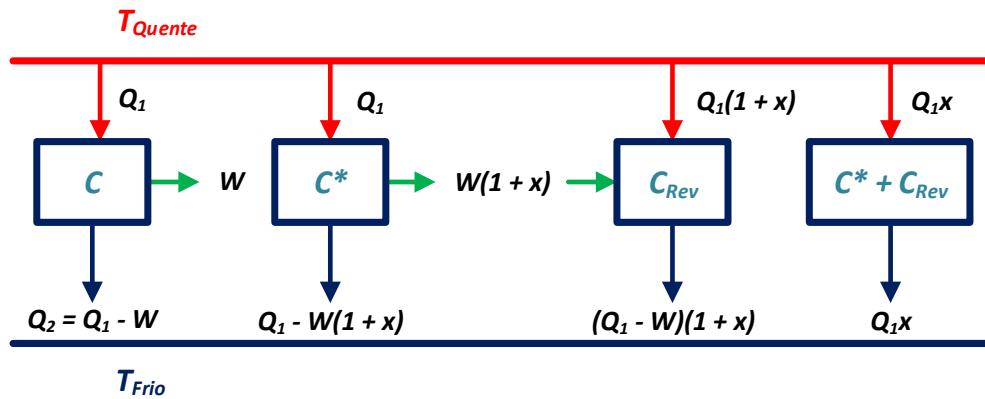


Figura A.1 – Representação das várias hipóteses da demonstração [112].

Depois aumentamos a velocidade do ciclo *C* num factor de $1 + x$ e devido ao ciclo ser reversível, corremos o ciclo ao contrário. De notar que todos os ciclos satisfazem a primeira lei da termodinâmica, visto ocorrer a conservação da energia em cada um deles.

No ciclo final, juntamos o C^* e o C_{Rev} , que é a combinação linear entre o ciclo de maior eficiência e o ciclo de *Carnot* invertido, aumentado $1 + x$, para igualar o trabalho produzido por C^* . Este ciclo transfere calor da fonte fria para a fonte quente, sem introdução de trabalho no sistema, o que contradiz a segunda lei da termodinâmica. Logo, podemos concluir que x tem de ser zero, estando a assunção inicial de existir um ciclo mais eficiente que o ciclo de *Carnot* errada.

Nota: No ciclo invertido, podíamos ter colocado na parte de baixo $Q_1 - W(1 + x)$ e obteríamos Q_1 por cima, mas assim iríamos ter um ciclo menos eficiente que o ciclo de *Carnot*, visto que dessa maneira iríamos transferir menos calor por unidade de trabalho, que no ciclo de *Carnot*.

Demonstração da Expressão da Eficiência Politrópica:

A eficiência politrópica é sempre maior que a eficiência adiabática. Devido a estas estarem relacionadas com o trabalho actual, podemos chegar à seguinte relação:

$$\frac{H_{ad.}}{\eta_{ad.}} = \frac{H_{polit.}}{\eta_{polit.}} = \frac{H_{iso.}}{\eta_{iso.}} \quad (Eq. A. 4)$$

Ou seja podemos relacionar a eficiência politrópica, com a eficiência adiabática e com uma razão entre os trabalhos politrópico e adiabático, como podemos ver na equação A.5.

$$\eta_{polit.} = \frac{H_{polit.}}{H_{ad.}} \cdot \eta_{ad.} \quad (Eq. A. 5)$$

O trabalho adiabático é obtido da equação geral de energia:

$$\frac{dE}{dt} = d\dot{W} + d\dot{Q} + d\dot{E} \quad (Eq. A. 6)$$

$$d\dot{W} + d\dot{Q} = d\dot{E} \quad (Eq. A. 7)$$

$$d\dot{Q}_{net,in} - d\dot{W}_{net,in} = d\left(\dot{m} \cdot \left(h + \frac{u^2}{2} + g \cdot z\right)\right) \quad (Eq. A. 8)$$

$$dq_{net,in} - dw_{shaft\ net,in} = d\left(h + \frac{u^2}{2} + g \cdot z\right) \quad (Eq. A. 9)$$

$$dq_{net,in} - dw_{shaft\ net,in} = dh + d\left(\frac{u^2}{2}\right) + d(g \cdot z) \quad (Eq. A. 10)$$

Como não temos variação de energia potencial, cinética, interna ou trocas de calor, temos:

$$-dw_{shaft\ net,in} = d(P \cdot V) \quad (Eq. A. 11)$$

$$-w_{shaft\ net,in} = \int_{P_1}^{P_2} V dP \quad (Eq. A. 12)$$

No caso de termos um processo isentrópico, este pode ser representado pela equação de estado A.13 e no caso de termos um processo politrópico, temos a equação A.14.

$$P \cdot V^k = Const. \quad (Eq. A. 13)$$

$$P \cdot V^n = Const. \quad (Eq. A. 14)$$

Substituindo a equação A.13 na A.12, obtemos:

$$-w_{shaft\ net,in} = \int_{P_1}^{P_2} \left(\frac{C}{P}\right)^{\frac{1}{k}} dP \quad (Eq. A. 15)$$

$$-w_{shaft\ net,in} = C^{\frac{1}{k}} \cdot \int_{P_1}^{P_2} P^{-\frac{1}{k}} dP \quad (Eq. A. 16)$$

$$-w_{shaft\ net,in} = C^{\frac{1}{k}} \cdot \left[\frac{k}{k-1} \cdot P^{\frac{k-1}{k}} \right]_{P_1}^{P_2} \quad (Eq. A. 17)$$

$$\therefore -w_{shaft\ net,in} = C^{-\frac{1}{k}} \cdot \frac{k}{k-1} \cdot \left[P_2^{\frac{k-1}{k}} - P_1^{\frac{k-1}{k}} \right]$$

$$\therefore -w_{shaft\ net,in} = C^{\frac{1}{k}} \cdot \frac{k}{k-1} \cdot P_1^{\frac{k-1}{k}} \cdot \left[\frac{P_2^{\frac{k-1}{k}}}{P_1^{\frac{k-1}{k}}} - 1 \right]$$

$$\therefore -w_{shaft\ net,in} = \left(\frac{C}{P_1}\right)^{\frac{1}{k}} \cdot \frac{k}{k-1} \cdot P_1 \cdot \left[\left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{k-1}{k}} - 1 \right]$$

$$-w_{shaft\ net,in} = \frac{k}{k-1} \cdot P_1 \cdot V_1 \cdot \left[\left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{k-1}{k}} - 1 \right] \quad (Eq. A. 18)$$

Substituindo $P_1 \cdot V_1$ pela equação dos gases perfeitos e aplicando o factor de compressibilidade, obtemos:

$$H_{ad.} = -w_{shaft\ net,in} = \frac{Z_{avg} \cdot R \cdot T_1}{MW} \cdot \frac{k}{k-1} \cdot \left[\left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{k-1}{k}} - 1 \right] \quad (Eq. A. 19)$$

Deste modo obtemos a equação do trabalho adiabático. Para obtermos o trabalho politrópico, tem-se que refazer os cálculos com a equação A.14, que representa o estado politrópico obtendo-se a equação A.20.

$$H_{polit.} = \frac{Z_{avg} \cdot R \cdot T_1}{MW} \cdot \frac{n}{n-1} \cdot \left[\left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{n-1}{n}} - 1 \right] \quad (Eq. A. 20)$$

A eficiência adiabática pode ser calculada através da razão entre o trabalho adiabático e o trabalho actual. Podemos representar esses trabalhos através de diferenças entálpicas, como na equação A.21.

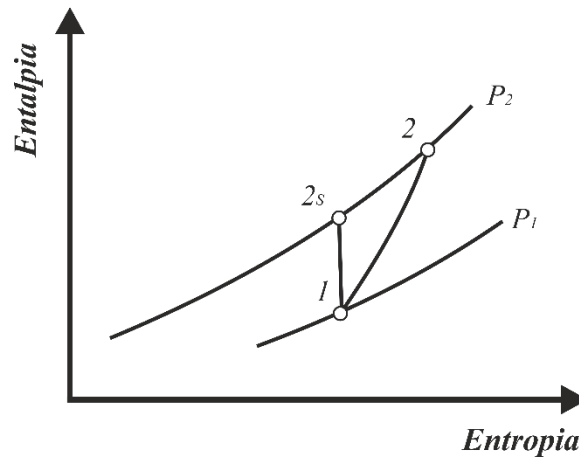


Figura A.2 – Representação do caminho ideal isentrópico e actual [113].

$$\eta_{ad.} = \frac{h_{2s} - h_1}{h_2 - h_1} \quad (Eq. A. 21)$$

Substituindo pela relação entre a entalpia e a temperatura, temos:

$$\therefore \eta_{ad.} = \frac{C_p \cdot (T_{2s} - T_1)}{C_p \cdot (T_2 - T_1)}$$

$$\eta_{ad.} = \frac{T_{2s} - T_1}{T_2 - T_1} \quad (Eq. A. 22)$$

$$\therefore \eta_{ad.} = \frac{\frac{T_{2s}}{T_1} - 1}{\frac{T_2}{T_1} - 1}$$

Agora é necessário obtermos as relações temperatura e pressão para um processo adiabático e para o processo actual. O processo adiabático é caracterizado pela equação A.13 e o processo actual é caracterizado pela seguinte equação de estado:

$$\frac{P}{\rho^n} = Const. \quad (Eq. A. 23)$$

Ou seja, podemos ter:

$$\frac{P_2}{\rho_2^n} = \frac{P_1}{\rho_1^n} \quad (Eq. A. 24)$$

$$\therefore \frac{P_2}{P_1} = \left(\frac{\rho_2}{\rho_1}\right)^n$$

$$\therefore \frac{P_2}{P_1} = \left(\frac{\rho_2}{\rho_1}\right)^n$$

$$\therefore \frac{P_2}{P_1} = \left(\frac{\frac{m_2}{V_2}}{\frac{m_1}{V_1}}\right)^n$$

Como não existe variação de massa, temos que as massas cortam:

$$\therefore \frac{P_2}{P_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^n$$

Substituindo o volume pela equação dos gases ideais, temos:

$$\therefore \frac{P_2}{P_1} = \left(\frac{\frac{n \cdot R \cdot T_2}{P_2}}{\frac{n \cdot R \cdot T_1}{P_1}}\right)^n$$

$$\therefore \frac{P_2}{P_1} = \left(\frac{T_1}{T_2} \cdot \frac{P_2}{P_1} \right)^n$$

$$\therefore \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{1}{n}} = \frac{T_1}{T_2} \cdot \frac{P_2}{P_1}$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{n-1}{n}} \quad (Eq. A. 25)$$

Para o processo isentrópico ou adiabático, temos:

$$\therefore P_1 \cdot V_1^k = P_2 \cdot V_2^k$$

$$\therefore \frac{P_2}{P_1} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^k$$

A dedução é semelhante à da equação A.25. Com estes dados podemos tirar a eficiência politrópica, pela equação A.5.

$$\eta_{polit.} = \frac{\frac{Z_{avg} \cdot R \cdot T_1}{MW} \cdot \frac{n}{n-1} \cdot \left[\left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{n-1}{n}} - 1 \right]}{\frac{Z_{avg} \cdot R \cdot T_1}{MW} \cdot \frac{k}{k-1} \cdot \left[\left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{k-1}{k}} - 1 \right]} \cdot \frac{\left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{k-1}{n}} - 1}{\left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{n-1}{n}} - 1} \quad (Eq. A. 26)$$

$$\eta_{polit.} = \frac{\frac{n}{n-1}}{\frac{k}{k-1}} \quad (Eq. A. 27)$$

Sistemas de Absorção de Vapor:

Outra forma de refrigeração, que pode ser economicamente atractiva quando temos uma fonte de energia calorífica, a temperaturas entre 100 e 200 °C, é a refrigeração por absorção. Alguns exemplos dessas energias são: energia geotérmica, solar, energia residual de processos de cogeração ou de produção de vapor, mas também, a partir de processos onde se utiliza gás natural.

Este tipo de refrigeração envolve a absorção do refrigerante por um meio de transporte. O sistema mais amplamente utilizado é o sistema de amónia-água, onde a amónia é usada como refrigerante e a água, como meio de transporte. Podemos ter outros tipos de sistemas, como água-brometo de lítio e água-cloreto de lítio, onde a água vai funcionar como refrigerante. Este tipo de sistemas tem aplicações limitadas, sendo utilizado, por exemplo em ar-condicionado, devido à temperatura mínima de operação ser acima do ponto de congelação da água.

O sistema de absorção, indicado na figura A.3, tem semelhanças com o sistema de compressão de vapor, com a excepção, do compressor ter sido substituído por um mecanismo complexo. Este mecanismo é constituído por um absorvedor, uma bomba, um gerador, um regenerador, uma válvula e um purificador. A função do mecanismo é a mesma do compressor, num sistema de compressão de vapor, ou seja, é elevar a pressão da amónia proveniente do evaporador, até à pressão do condensador. No condensador, o NH_3 é arrefecido e condensado, libertando calor para o meio envolvente, passando depois, por um equipamento de estrangulamento, para ficar à pressão do evaporador. No evaporador ocorre a absorção de calor do meio a refrigerar, por parte da amónia.

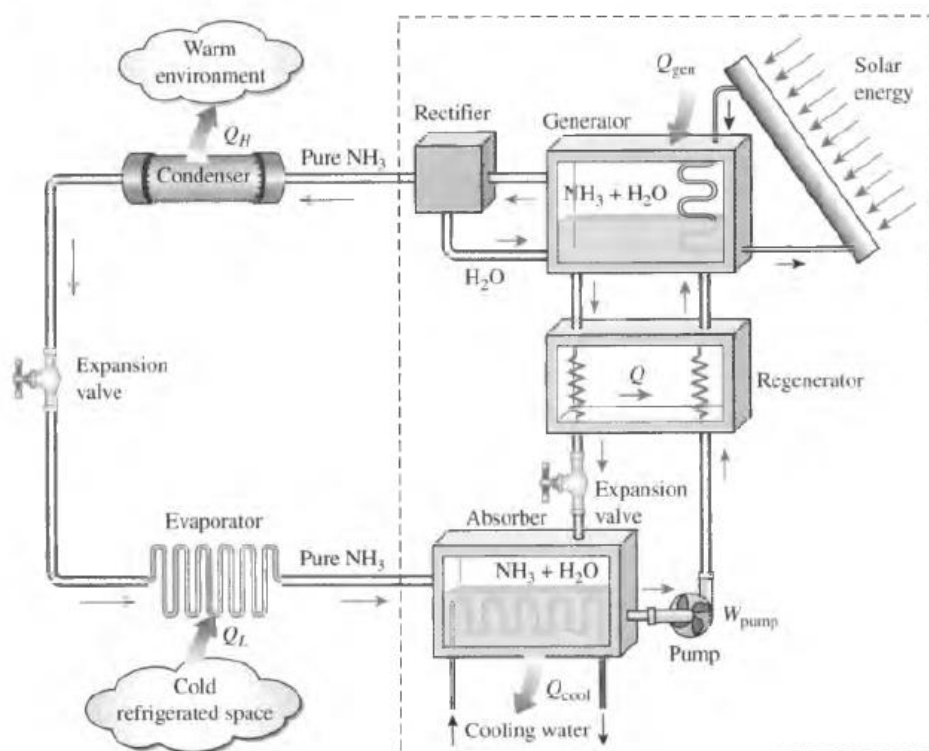


Figura A.3 – Representação do ciclo de refrigeração de absorção [74].

A amónia no estado gasoso sai do evaporador e entra no absorvedor, onde é dissolvida em água, neste, ocorre uma reacção exotérmica entre ambos, formando-se o composto $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. A quantidade de NH_3 dissolvida em água é inversamente proporcional à temperatura de operação, sendo necessário o arrefecimento do absorvedor, para a maximização da quantidade de NH_3 dissolvida. A solução líquida obtida, rica em NH_3 , é bombeada para o gerador, passando antes por um regenerador, onde ocorre a transferência de calor entre esta solução e uma solução menos rica em NH_3 , que provém do gerador. Esta transferência permite a vaporização da solução mais rica em NH_3 , libertando-se amónia pura na forma gasosa. Esta amónia é depois, purificada no purificador, sendo separada da água, seguindo para o condensador, completando o ciclo. No gerador, após a libertação da amónia, obtemos uma solução menos rica em NH_3 , que é reenviada para o absorvedor, passando primeiro pelo regenerador e depois por uma válvula de estrangulamento.

Expansão de Ar:

Como vimos no subcapítulo do ciclo de *Carnot*, do capítulo 3, as máquinas térmicas podem ser invertidas e tornarem-se máquinas frigoríficas, invertendo o seu ciclo de operação. Com base neste princípio, podemos referir que o sistema de refrigeração por compressão de vapor opera, essencialmente, a partir de um ciclo de *Rankine* invertido.

Outro ciclo bastante utilizado é o ciclo de *Stirling* invertido, ou o ciclo de *Brayton* invertido. Este último ciclo é também conhecido por ciclo de refrigeração gasosa e é o ciclo que vai ser descrito, na presente secção.

Como podemos ver pela figura A.4, este tipo de sistema é muito semelhante ao sistema apresentado no subcapítulo sobre o ciclo de *Carnot*, nomeadamente, quando foi referido o ciclo de *Carnot* invertido.

Neste tipo de sistema, na realidade, os processos de compressão e de expansão desviam-se dos caminhos isentrópicos e as transferências de calor, desviam-se do ciclo de *Carnot* invertido. Isto acontece, pois a temperatura T_3 é muito superior à temperatura do meio envolvente, sendo que estes processos de transferência de calor não são isotérmicos. Devido a estas conclusões, podemos dizer que este sistema de refrigeração com ar apresenta *COP*'s menores em relação ao sistema de refrigeração de compressão de vapor.

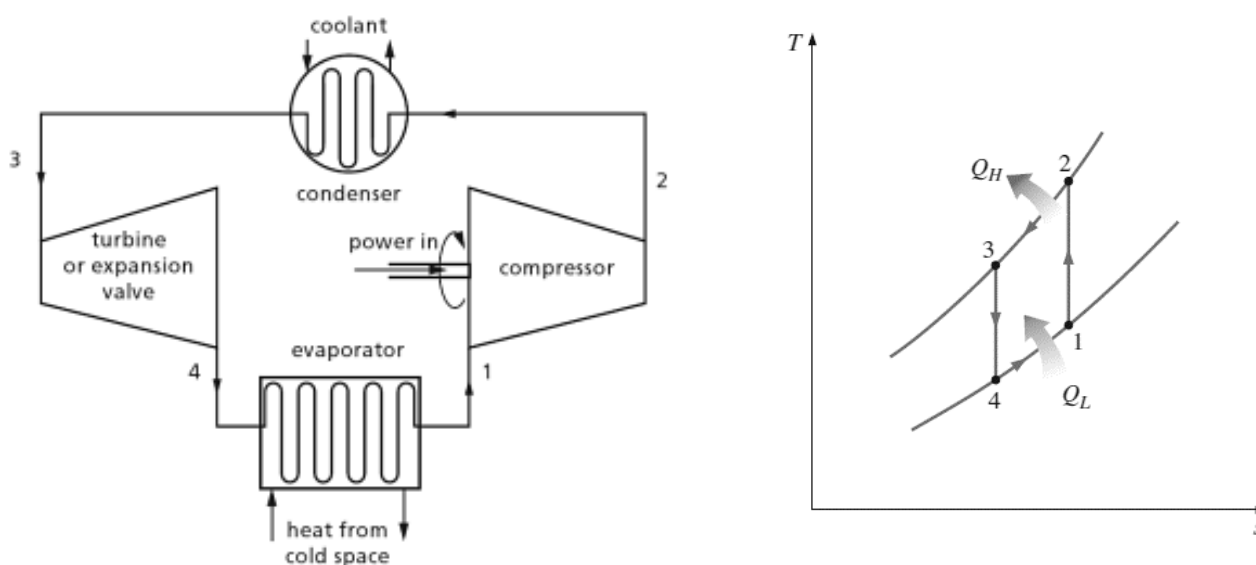


Figura A.4 – Representação do ciclo de refrigeração de ar e diagrama T-S [74] [114].

Outros:

Nesta secção, encontra-se descrito o sistema de refrigeração por ejeção de vapor, que na actualidade tem poucas aplicações industriais, comparando com os descritos anteriormente, e o sistema de refrigeração termoeléctrico, que tem poucas aplicações industriais, sendo mais utilizado a nível doméstico.

Na figura A.5 encontra-se descrito um sistema de refrigeração por ejeção típico.

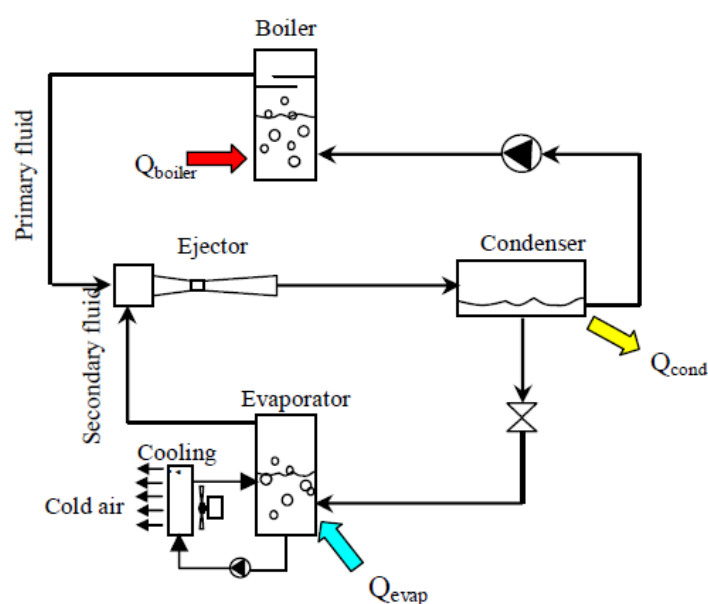


Figura A.5 – Representação esquemática do sistema de refrigeração com ejeção de vapor [115].

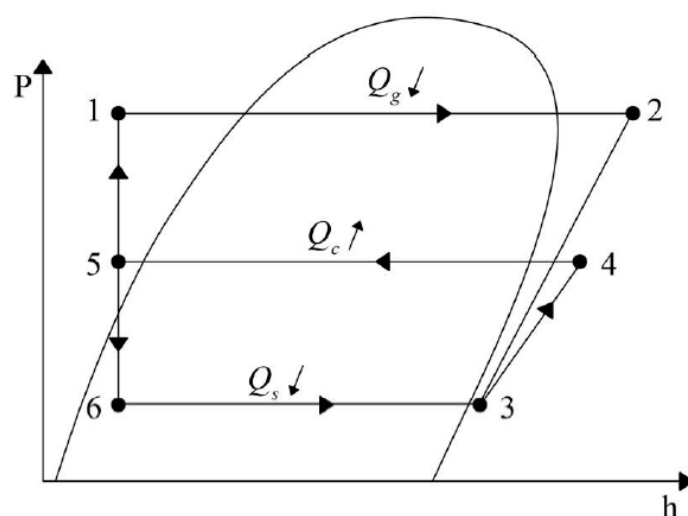


Figura A.6 – Representação do diagrama P-H do ciclo de ejeção de vapor [116].

Este tipo de sistema é muito semelhante ao sistema de compressão de vapor, tendo apenas diferenças na forma como se comprime o fluido. Neste tipo de sistema, o compressor é substituído por um ejetor, sendo que a energia necessária para ocorrer a compressão é fornecida por um gerador de calor.

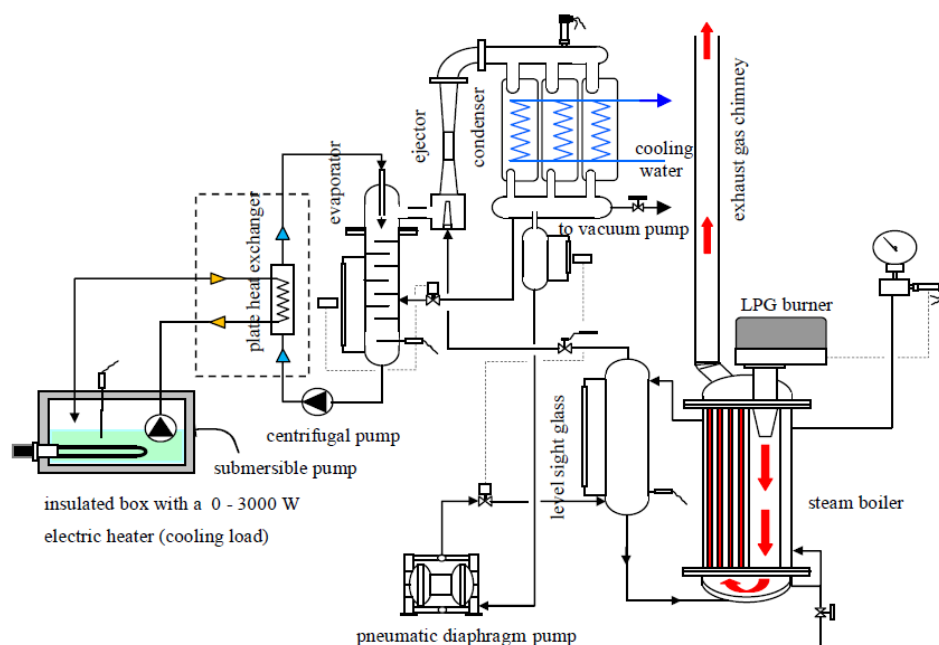


Figura A.7 – Representação esquemática de um sistema de refrigeração com ejeção de vapor real [115].

Como podemos ver pela figura A.6, este sistema de refrigeração é constituído por dois subsistemas: o ciclo de geração (1-2-3-4-5) e o ciclo de refrigeração (6-3-4-5). No ciclo de refrigeração, o fluido de trabalho que vem da válvula de expansão, encontra-se numa mistura de líquido e de vapor saturado, estado 6. Este é enviado para o evaporador, onde receberá calor do espaço a refrigerar, operando a pressão constante e produzindo o efeito refrigerante. Depois o fluido de trabalho segue para o ejetor e entra no ciclo de geração, na forma de um vapor sobreaquecido.

O ciclo de geração começa na bomba, que se encontra a seguir ao condensador. O fluido de trabalho está no estado líquido e é deslocado para o gerador, que recebe calor de uma fonte de calor e opera a pressão constante. Ao sair do gerador, este é misturado no ejetor, com o fluido proveniente do evaporador, encontrando-se ambos sobreaquecidos. O ejetor coloca o fluido, a uma pressão intermédia entre a pressão do evaporador e a pressão do gerador, enviando este para o condensador. No condensador, o calor é rejeitado para o exterior, a pressão constante, ocorrendo um decréscimo na entalpia do fluido, passando este do estado de vapor sobreaquecido, para líquido comprimido. O líquido comprimido pode ser enviado por uma bomba para o gerador, fechando-se o ciclo de geração, ou então, para o evaporador, sendo primeiro reduzida a pressão do fluido de trabalho por uma válvula de estrangulamento, fechando-se assim o ciclo de refrigeração.

O sistema de refrigeração termoelétrica é utilizado para mover calor de um espaço para outro, com a utilização de corrente elétrica. Este tipo de sistemas tem maiores aplicações na refrigeração portátil, em refrigeração de sistemas utilizados em exploração espacial e em aplicações militares.

Este tipo de sistema baseia-se principalmente no efeito de *Peltier*, que diz que ao ser aplicada corrente contínua por dois materiais diferentes, ocorre um diferencial de temperatura. O efeito de *Peltier* é um de três efeitos que ocorrem num sistema termoelétrico, sendo os outros dois, o efeito de *Seebeck* e o efeito de *Thomson*. Estes dois últimos actuam sobre um único condutor, enquanto que o efeito de *Peltier* é um fenómeno típico de junção.

Os módulos termoelétricos são constituídos por duas placas finas de cerâmica e uma série de materiais semicondutores, como o P e o N telureto de bismuto dopado entre as placas. A cerâmica dá alguma rigidez ao módulo e também, o isolamento elétrico necessário.

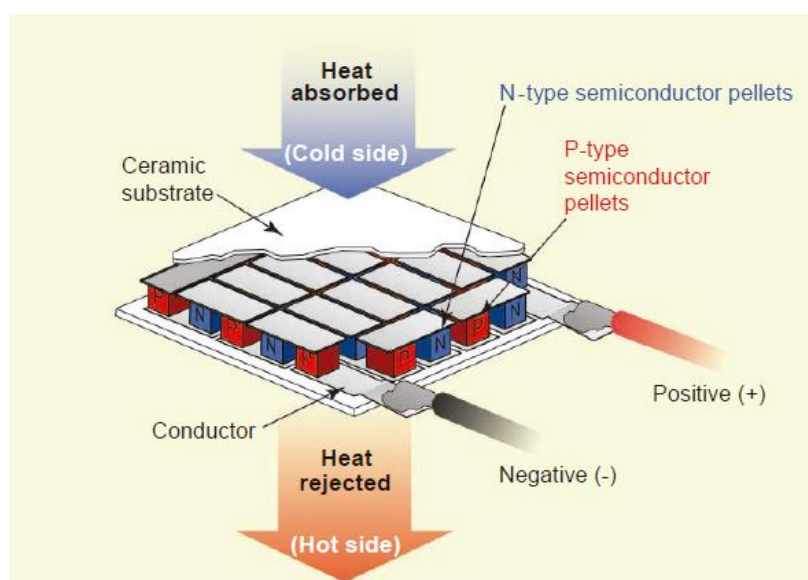


Figura A.8 – Representação do sistema de refrigeração termoelétrica [117].

Um semicondutor de tipo N tem excesso de electrões, enquanto que um de tipo P tem um défice. Ao juntarmos ambos os semicondutores, temos um termopar, que é colocado electricamente em série e termicamente em paralelo. Um módulo pode conter desde um, a vários termopares. Com a passagem dos electrões do semicondutor de tipo P para o de tipo N, produz-se o salto destes para um estado de maior energia e devido a isso, ocorre a absorção de energia térmica da zona fria. À medida que os electrões percorrem o conjunto de termopares, estes vão passar a deslocar-se do semicondutor de tipo N para o de tipo P, diminuindo o seu estado energético e libertando o calor absorvido, para a zona quente, figura A.8. Os sistemas termoelétricos podem ser utilizados para refrigerar ou aquecer, dependendo da direcção da corrente elétrica.

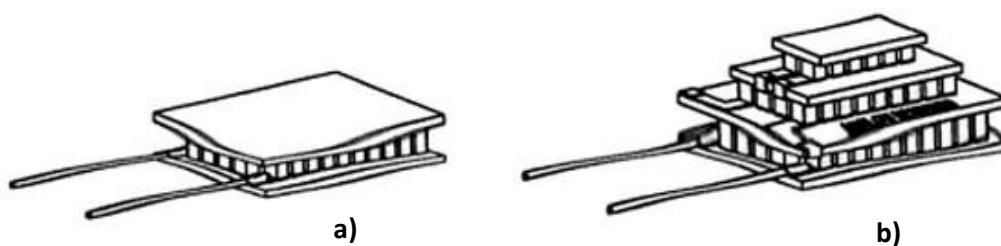


Figura A.9 – Representação dos designs dos módulos termoelétricos: **a)** 1 estágio e **b)** multiestágio [118].

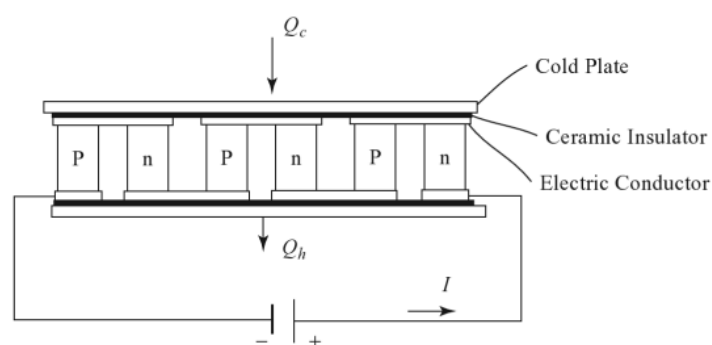


Figura A.10 – Representação de um módulo termoelétrico [119].

Através da figura A.11, podemos verificar que o *COP* de um sistema termoelétrico é apenas superior, ao *COP* dos sistemas mais convencionais, para capacidades de refrigeração muito baixas, sendo por isto, pouco aplicado a nível industrial.

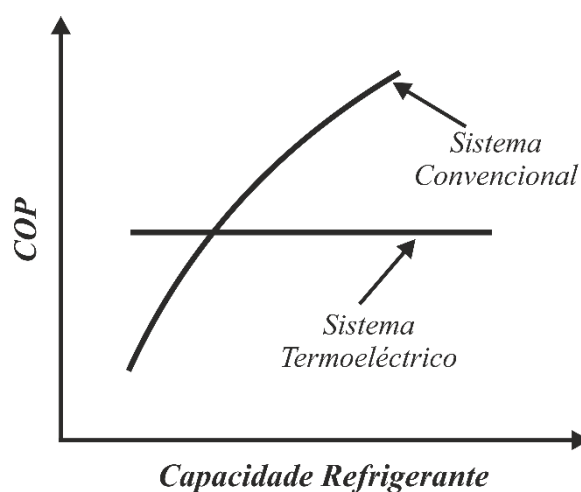


Figura A.11 – Representação da variação do *COP* com a capacidade de refrigeração [120].

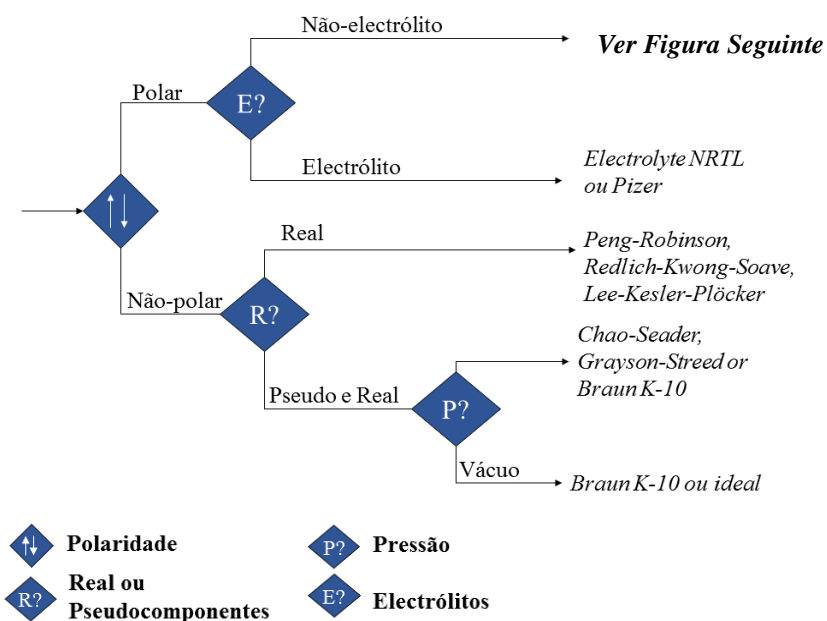
Anexo B**Algoritmo de Eric Carlson:**

Figura B.1 – Algoritmo de escolha do fluid package, segundo Eric Carlson [121].

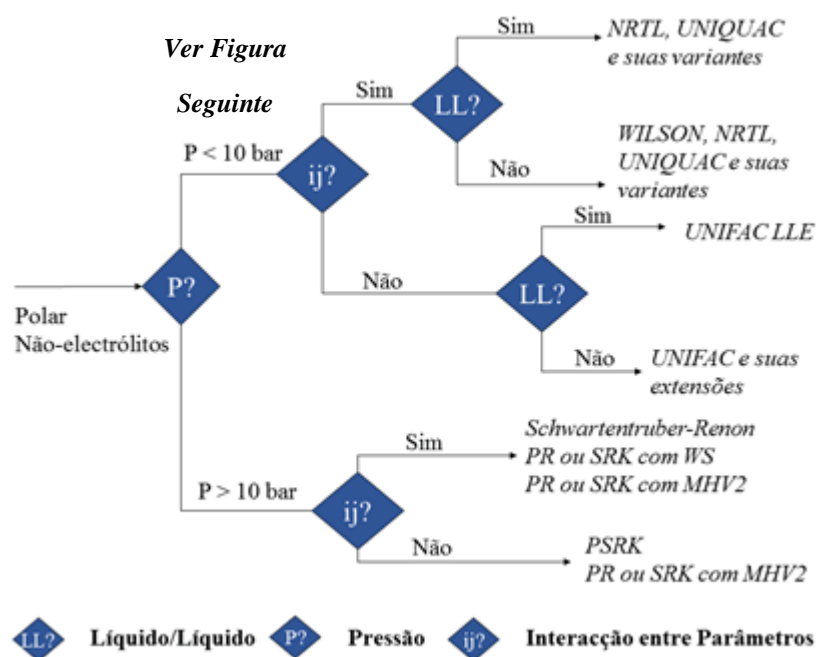
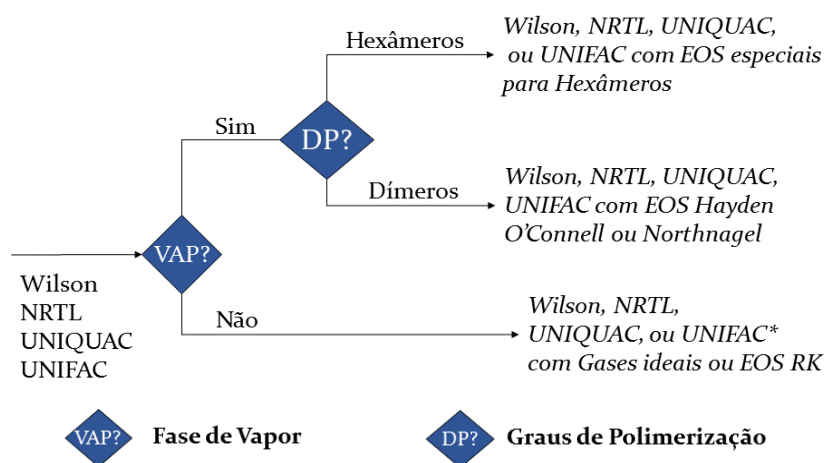


Figura B.1 – Continuação.

*Figura B.1 – Continuação.*

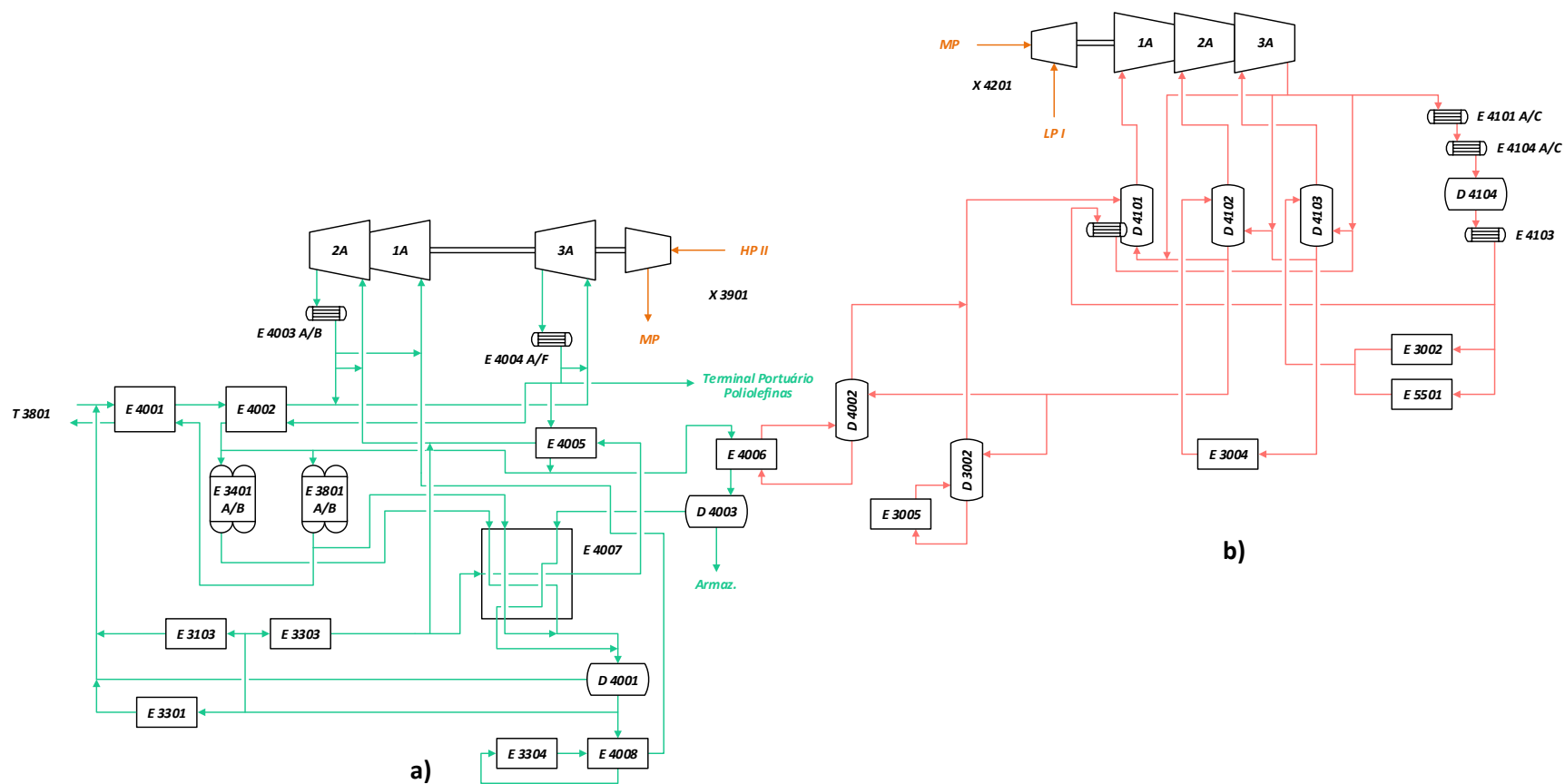


Figura B.2 – Representação dos ciclos de frio no steam cracker: **a)** ciclo de refrigeração de etileno e **b)** ciclo de refrigeração fechado de propileno.